Über Isomerieverhältnisse bei ungesättigten Dicarbonsäuren und ihren Derivaten.

Inaugural-Dissertation,

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ferdinand Gademann

aus **Schweinfurt** a. M.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 5. März 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meinen lieben Eltern
in dankbarer Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Hans Stobbe,

sage ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die liebenswürdige Anteilnahme an meinen Studien und für das mir stets bewiesene Wohlwollen.

Auch meines früheren unvergeßlichen Lehrers, des verstorbenen

Herrn Geheimrat Professor Dr. J. Wislicenus,

will ich hier in herzlichster Dankbarkeit gedenken.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

I. Säuren mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung und ihre Derivate 11

Allgemeiner Teil 11

Die beiden stereoisomeren γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäuren und die γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure 11

Das Verhalten der beiden Methyl-phenyl-itaconsäuren und der Methylen-phenyl-brenzweinsäure gegen umlagernde Einflüsse 17

Die neutralen Ester und die Estersäuren der stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäuren 26

Reaktionsverlauf bei der Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäurediäthylester durch Natriumäthylat . . 37

Ein Beitrag zur Kenntnis der Bromierungsprodukte der isomeren Säuren (Anhang) 43

Experimenteller Teil 49

Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester . 49

Die Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure zur Erkennung der Isomeren 53

Untersuchung über das Verhalten der isomeren Säuren und ihrer Derivate gegen umlagernde Einflüsse 54

I. Durch Einwirkung von Licht mit Kontaktsubstanzen 54

II. Durch Einwirkung von Wärme 57

A. Durch Erwärmen der festen Säuren und ihrer Lösungen in Wasser und Naphtalin 57

B. Durch Erwärmen der Natriumsalze in neutraler und alkalischer Lösung 59

Die neutralen Ester und die Estersäuren der stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäuren 62

Darstellung des Diäthylesters der Methyl-phenyl-iso-itaconsäure 62

Die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-b-estersäure . . . 63

Die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-a-estersäure . . . 63

Die γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-a-estersäure 64

Versuche zur Darstellung der γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-b-estersäure 65

Ein Beitrag zur Kenntnis der Bromierungsprodukte der beiden Itaconsäuren (Anhang) 66

Einwirkung von Brom auf die Methyl-phenyl-itaconsäure bei Sonnenlicht 66

Die β-Phenyl-α-brom-butyrolacton-α-essigsäure 66

Die β-Phenyl-butyrolacton-α-methen-carbonsäure 67

Oxydation der β-Phenyl-butyrolacton-α-methen-carbonsäure 69

Lactonisierungsversuch bei dieser Säure . . 69

Einwirkung von Brom auf die Methyl-phenyl-iso-itaconsäure bei Sonnenlicht 70

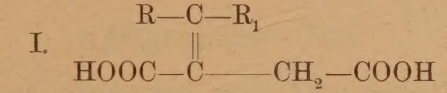
Belichtung der cis-γ-Methyl-γ-phenyl-β-brom-paraconsäure 70

Seite

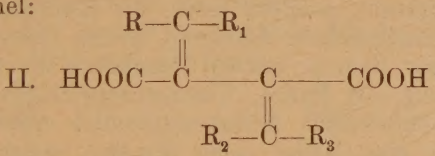
II. Säuren mit zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen und ihre Derivate 71
Allgemeiner Teil 71
Fulgensäuren und Fulgide 71
A. Die Produkte der Einwirkung von Piperonal auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester . 74
B. Die Produkte der Einwirkung von Aceton auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester . 79
Experimenteller Teil 89
A. Die Produkte der Einwirkung von Piperonal auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester . 89
1. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäurediäthylesters mit Piperonal 89
Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-allo-fulgensäure und des Allo-fulgids . . . 89
Versuche, das Allo-fulgid umzulagern 90
2. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäurediäthylesters mit Piperonal 91
Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgensäure 91
Das α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgid . . . 93
Versuche, das Fulgid umzulagern 94
3. Das „α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-iso-fulgid“ . . 95
Oxydation der drei isomeren Piperonyl-fulgensäuren . 95
Bromierung der drei isomeren Piperonylfulgide . . . 97
B. Die Produkte der Einwirkung von Aceton auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester . 98
1. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäurediäthylesters mit Aceton 98
Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-allo-fulgensäure und des Allo-fulgids . . . 98
Versuche, das Allo-fulgid umzulagern 99
2. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäurediäthylesters mit Aceton 100
Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgensäure 100
Das α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgid . . . 102
Versuche, das Fulgid umzulagern 102
3. Das „α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-iso-fulgid“ . . 103
Oxydation der α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgensäure und allo-fulgensäure 104
Anhang: Kondensation von Acetophenon mit Teraconsäurediäthylester 104
C. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäurediäthylesters mit Fluoron (durch Natriumäthylat) 105
Allgemeiner Teil 105
Experimenteller Teil 107
Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-diphenylen-butadiën-β-carbonsäure 107

Einleitung.

Nach einer von Stobbe[1]) aufgefundenen allgemeinen Darstellungsweise lassen sich durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Bernsteinsäureester zahlreiche γ-mono- oder disubstituierte Itaconsäuren von der allgemeinen Formel

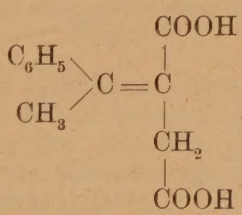


darstellen. Sind die Radikale R und R_1 verschiedener Natur, so ergibt sich die Möglichkeit geometrischer Isomerie durch das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung. Da es nun Stobbe[2]) gelungen ist, diese Verbindungen nochmals mit Aldehyden oder Ketonen zu kondensieren zu Butadiëndicarbonsäuren folgender allgemeinen Formel:



so ergibt sich durch die Gegenwart zweier Äthylengruppen in diesen Verbindungen die Voraussetzung für das Auftreten mehrerer geometrischen Isomeren je nach Verschiedenheit von R, R_1, R_2, R_3.

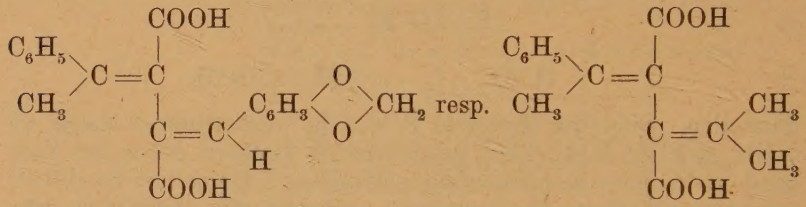
Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Stobbe habe ich nun zunächst zwei Säuren, deren Konstitution der Formel I entspricht, und welche als die zwei theoretisch möglichen Konfigurationen einer solchen Verbindung bekannt waren, die γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure



[1]) Stobbe, Habilit.-Schrift, 94; Ann. 282; Ann. 308.
[2]) Ber. 37, 2232, 2240, 2656.

und ihr Isomeres aufs eingehendste untersucht, wobei insbesondere auf die Aufklärung der Entstehungsweise der Isomeren und auf die mannigfachen Umlagerungen derselben ineinander Gewicht gelegt wurde. Sodann wurde auch eine Reihe von Derivaten dieser Säuren nach verschiedenen Richtungen hin studiert.

Auf Grund der Ergebnisse aller dieser Untersuchungen konnte ich es dann unternehmen, Säuren der Formel II, bei denen die Isomerieverhältnisse komplizierter lagen, darzustellen, indem ich als Ausgangsmaterial hierfür die mir nun in ihren Eigenschaften genau bekannten stereoisomeren γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäuren verwendete. Diese kondensierte ich mit Piperonal und mit Aceton zu Säuren folgender Konstitutionsformeln:



Auch hier wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, nicht nur die Konstitution, sondern auch die Konfiguration der verschiedenen geometrischen Isomeren genau festzustellen. Von Derivaten dieser Säuren wurden besonders die Anhydride eingehend in bezug auf Farbe, Umlagerungsfähigkeit und andere Eigenschaften untersucht. Selbstverständlich ergaben sich bei all diesen Studien eine Reihe neuer Fragen, welche zum großen Teil zu weiteren Untersuchungen Anlaß gaben.

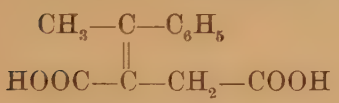
I. Säuren mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung und ihre Derivate.

Allgemeiner Teil.

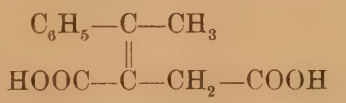
Die beiden stereoisomeren γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäuren und die γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure.

Die beiden γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäuren und die γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure wurden zuerst von Stobbe[1]) durch Kondensation von Acetophenon und Bernsteinsäurediäthylester mittels Natriumäthylat dargestellt.

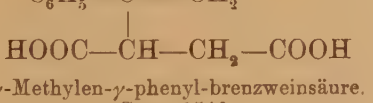
Durch Stobbe und Rose[2]) wurde für die drei Säuren die Konstitution ermittelt und bewiesen:



γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure.
Smp. 171—172°.



γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure.
Smp. 182—184°.



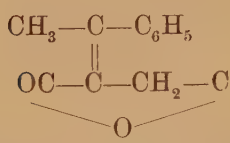
γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure.
Smp. 154°.

Während von der γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure keine Derivate außer einigen Salzen bekannt sind, stellte Stobbe mit seinen Schülern neben den Natrium-, Barium-, Calcium- und Silbersalzen noch weitere Derivate der beiden Itaconsäuren dar, von denen hier nur erwähnt seien:

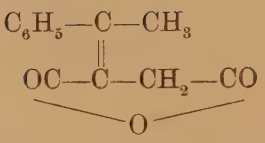
---

[1]) Annalen 282 pag. 288; 308 pag. 114 ff.
[2]) Ber. 37, 1620; Rose, Diss. Leipzig 1903, p. 23.

Die Anhydride:[1])

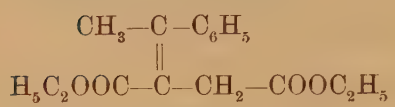


γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure-anhydrid.
Smp. 114°.

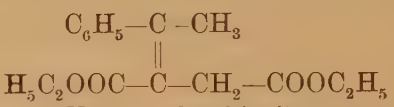


γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure-anhydrid.
Smp. 138°.

Die Diäthylester:[2])

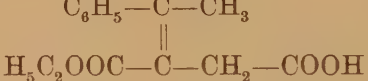


γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure-diäthylester
Sp. 314—316°.



γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäurediäthylester
Sp. 305—307°.

Ferner auch ein Monoäthylester der γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure,[3]) dessen Konstitution und Konfiguration bestimmt wurde:



γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-monoäthylestersäure
Smp. 110—112°.*)

Eine Reaktion auf γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure und ihre Derivate.

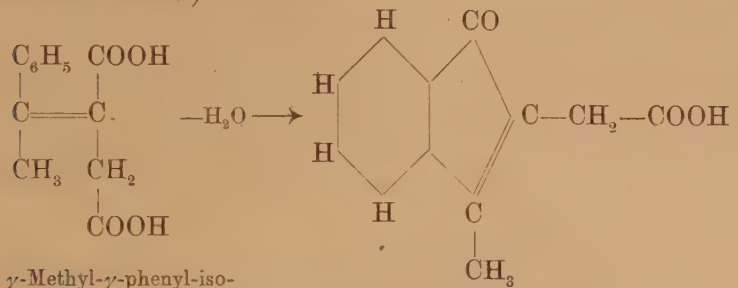
Von großer Wichtigkeit für die vorliegende Arbeit ist eine möglichst sichere und schnelle Erkennung der drei Isomeren. Eine solche Reaktion ist für die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure bekannt. Diese gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Violettfärbung, welche die geringste Menge von Isosäure, auch in Gemischen, nachzuweisen gestattet. Diese Färbung beruht auf der Bildung eines nicht faßbaren, weil unbeständigen Zwischen-

---

[1]) Annalen 308, pag. 121 und 137.
[2]) Annalen 308, pag. 136; Ber. 30, 95.
[3]) Annalen 308, pag. 140.

*) **Anmerkung:** Der Kürze wegen werde ich in dieser Abhandlung häufig die γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure einfach als Itaconsäure, die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure als Isosäure und die γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure als Brenzweinsäure bezeichnen.

produktes bei der Indonisierung der Säure und wurde zuerst von Rose beobachtet.[1])

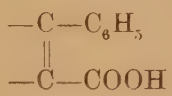


γ-Methyl-γ-phenyl-isoitaconsäure.

γ-Methyl-α-indonessigsäure.

Die Entstehung des farbigen Zwischenproduktes muß aufs innigste mit der Konstitution der Isosäure zusammenhängen, denn weder die Itaconsäure noch die Brenzweinsäure oder die Derivate dieser beiden Säuren geben die gleiche Reaktion; die erstere löst sich, wenn sie vollkommen rein ist, in konzentrierter Schwefelsäure mit zitronengelber Farbe, schon bei geringen Verunreinigungen aber mit brauner Farbe, die Brenzweinsäure gibt eine farblose Lösung.

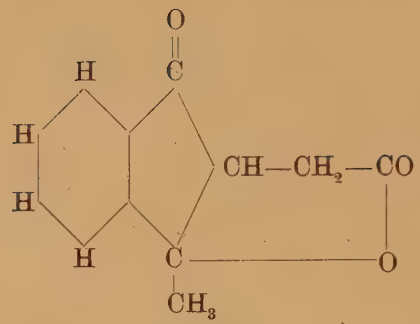
Ich untersuchte nun alle mir zur Verfügung stehenden Derivate der Isosäure auf die Farbreaktion hin und fand, daß diese überall da sofort auftritt, wo die Phenyl- und Carboxylgruppe sich an der Äthylengruppe in Cis-Stellung befinden, wo also die Gruppe



vorhanden ist; auch bei den Derivaten, in denen die Carboxylgruppe nicht frei ist, aber leicht regeneriert werden kann, wie beim Anhydrid und den Salzen der Säure, tritt die Farbreaktion mehr oder weniger schnell in gleicher Weise ein.

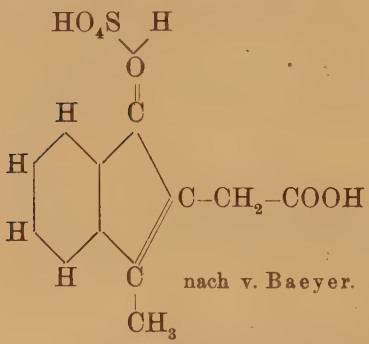
Das violette, gegen Wasser unbeständige Zwischenprodukt kann hiernach aufgefaßt werden als ein wenig beständiges Anlagerungsprodukt von Schwefelsäure an die Doppelbindung der entstandenen Indonessigsäure, die in der Tat auch selbst sich in Schwefelsäure mit der gleichen dunkelvioletten Farbe löst.[2]) Das Lacton[3]) dieser Säure, das bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure entsteht, löst sich hingegen farblos in konzentrierter Schwefelsäure, da es die betreffende Doppelbindung nicht mehr besitzt:

[1]) Rose, Diss. Leipzig 1903, pag. 24; Ber. 37, 1620.
[2]) l. c. pag. 25.
[3]) l. c. pag. 26.



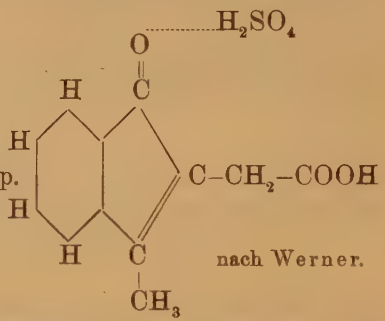
Lacton der γ-Methyl-γ-oxy-α-hydrindonessigsäure.

Andererseits kann man nach den neueren Anschauungen über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs[1]) oder das Auftreten von Nebenvalenzen an demselben[2]) sehr wohl an eine Anlagerung von Schwefelsäure an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe im Indonring denken. Man könnte dann vielleicht folgende Formeln aufstellen:



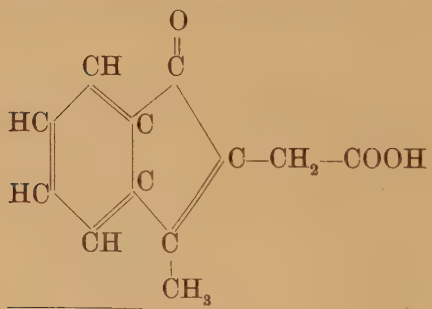
nach v. Baeyer.

resp.

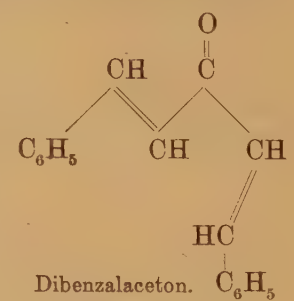


nach Werner.

Es besteht zwischen der hier besprochenen Indonessigsäure und dem in der letzten Zeit häufig in gleicher Richtung untersuchten Dibenzalaceton eine weitgehende Analogie in der Konstitution, wenn man den Phenylrest mit drei Doppelbindungen schreibt:



und



Dibenzalaceton.

[1]) Ber. 34, 3612; 34, 2680; 35, 1201 (v. Baeyer und Villiger).
[2]) Ann. 322, 296 (Werner).

Bei beiden Verbindungen ist die Carbonylgruppe von zwei Kohlenstoffdoppelbindungen umgeben. Beim Dibenzalaceton wollen die einen Forscher[1]) die Bildung farbiger Säureadditionsprodukte durch Anlagerung der Säure an die Kohlenstoffdoppelbindung erklären, andere[2]) durch Reaktion der Carbonylgruppe. Vielleicht trägt der Vergleich mit der Indonessigsäure etwas zur Klärung dieser Frage bei, denn das fast völlige Verschwinden der Farbreaktion beim Verschwinden der einen Kohlenstoffdoppelbindung deutet hier entschieden darauf hin, daß die Anwesenheit letzterer von größter Bedeutung für die Bildung eines Säureadditionsproduktes ist.

Die Gewinnung der Isomeren.

Die beiden Itaconsäuren und die Brenzweinsäure werden nebeneinander in den Reaktionsprodukten von Acetophenon auf Bernsteinsäureester gefunden, aber in sehr verschiedener Ausbeute.

Bei allen nach Stobbes Verfahren[3]) ausgeführten Kondensationen wurde nämlich als Hauptprodukt die γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure erhalten, daneben in immerhin erheblicher, wenn auch stark wechselnder Menge die γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure und stets nur in verschwindend geringen Quantitäten die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure, die außerdem noch äußerst schwierig nach einem Verfahren von Stobbe von ihrem Stereoisomeren zu trennen war.

Da ich zu meinen Versuchen vor allem größere Mengen der beiden isomeren Itaconsäuren benötigte, unternahm ich es zunächst, eine bessere Methode zur Trennung der Isosäure von den beiden anderen Säuren auszuarbeiten.

Zur Zerlegung des bei der Kondensation erhaltenen Säuregemisches hatte schon Stobbe[4]) zahlreiche Versuche unternommen, doch ließ sich die Isosäure nur schwierig und in sehr kleinen Mengen rein darstellen durch Behandeln des Säuregemisches mit Acetylchlorid, fraktionierte Kristallisation der erhaltenen Anhydride, Überführen der letzteren in Säure, und auch dann nur nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen.

Ich hoffte, schneller zum Ziele zu gelangen:

Durch fraktionierteZersetzung der bei der Kondensation entstandenen Natriumsalze;

durch fraktionierte Fällung der Natriumsalze durch alkoholische Natronlauge aus Alkohollösungen der Säuregemische;

---

[1]) Vorländer und Mumme, Ber. 36, 1472.

[2]) v. Baeyer und Villiger, Ber. 34, 2682; Thiele und Strauß, Ber. 36, 2375; Hoogewerff und van Dorp, Chem. Centralbl. 1903 II, 284.

[3]) Ann. 282, 288; 308, 114.

[4]) Ann. 308, 116.

durch fraktionierte Destillation des veresterten Säuregemisches unter vermindertem Druck und durch nachfolgende Verseifung der einzelnen Fraktionen.

Jedoch alle diese und noch verschiedene andere Versuche ergaben kein brauchbares Resultat. Erst durch fraktionierte Extraktion der in die Bariumsalze verwandelten Säuregemische mit siedendem Wasser gelang bei der verschieden großen Löslichkeit der Salze eine befriedigende Trennung, allerdings auch nur in Verbindung mit dem oben erwähnten Anhydrisierungsverfahren von Stobbe. Aber trotzdem gelang es mir, doch nur 6—7 g Isosäure zu gewinnen bei Verbrauch von etwa 1 kg Bernsteinsäureester und der entsprechenden Menge Acetophenon. Stets entstanden fast nur die beiden anderen Isomeren, besonders γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure, die Isosäure aber fand ich nur in Spuren.[1])

Unter diesen Umständen ließ sich ein Erfolg nur durch

Änderung der Kondensationsweise

erwarten, wodurch vielleicht ein anderer Verlauf der Reaktion bewirkt wurde, der der Entstehung der Isosäure günstiger war. Zwar hatte schon Rose[2]) Versuche in dieser Richtung angestellt, aber er gibt an, daß alle Abänderungen nur die Ausbeute verminderten, ohne dabei Isosäure zu ergeben.

Gleichwohl unternahm ich es nochmals, durch methodische Abänderung der Zeitdauer, des Lösungsmittels, der Menge des Natriumäthylates und der Temperatur die Kondensation in anderer Weise zu leiten.

Diese Versuche ergaben nun das überraschende Resultat, daß bei der Temperatur des Eiskochsalzgemisches Acetophenon und Bernsteinsäureäthylester sich in sehr kurzer Zeit in größter Menge zu der anfangs erwähnten Iso-itacon-estersäure vereinigen

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CH_3 \\ \qquad\quad \| \\ H_5C_2OOC—C—CH_2—COOH \end{array}$$

und daß erst durch Erhitzen ihres Natriumsalzes in alkoholischer Lösung mit dem noch vorhandenen einen Mol. Natriumäthylat das neutrale methyl-phenyl-itaconsaure Natrium in derart überwiegender Menge entsteht, daß die Isoform nur noch in Spuren zu finden ist.

Durch die Auffindung dieser Tatsache war ich nun in den Stand gesetzt, die beiden isomeren γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäuren in beliebigen Mengen rein darzustellen und näher zu untersuchen.

[1]) Auch Rose gibt an, daß er im ganzen nur 4 g Isosäure erhielt. Diss. Leipzig 1903, p. 20.

[2]) l. c. p. 20.

Ich studierte ihr Verhalten gegen umlagernde Einflüsse und im Anschluß daran dasjenige ihrer Derivate.

Unter den Derivaten beanspruchten die Estersäuren ein besonderes Interesse, schon wegen der Entstehung einer Iso-itaconestersäure bei der Kondensationsreaktion. Deshalb schloß ich weiterhin eine Abhandlung über die verschiedenen, teilweise erst von mir dargestellten Estersäuren der Isomeren an. Auf Grund all dieser Untersuchungen bin ich nun in der Lage, eine eingehende Darlegung des interessanten Reaktionsverlaufes bei der Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureäthylester unter dem Einfluß von Natriumäthylat geben zu können; sie bildet den Schluß des I. Abschnittes dieser Abhandlung.

Das Verhalten der beiden γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäuren und der γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure, sowie verschiedener Derivate dieser Säuren gegen umlagernde Einflüsse.

Die Tatsache, daß die drei Säuren gleichzeitig bei einer Reaktion entstehen, veranlaßte Herrn Professor Dr. Stobbe bereits früher, ihr Verhalten unter umlagernden Einflüssen zu studieren. So hat z. B. sein Schüler Rose[1]) die Itaconsäure in jodhaltiger Chloroformlösung belichtet, wobei keine nachweisbare Veränderung gefunden wurde. Ferner erhitzte Rose[2]) die Itaconsäure tagelang mit großem Überschuß von 10%igem Natronhydrat zum Sieden und konstatierte eine teilweise Umlagerung des itaconsauren Natriums in das Salz der Brenzweinsäure. Eine Entstehung von isosaurem Natrium konnte er nicht feststellen.

Ich untersuchte nun in erster Linie die Änderung der Konfiguration der stereoisomeren Itaconsäuren und ihrer Derivate, wie der Anhydride, Ester, Natriumsalze durch den Einfluß von Licht, katalytisch wirkenden Substanzen und Wärme, wobei diese Faktoren teilweise kombiniert wurden.

Da sich eine ziemlich große Fähigkeit der Itaconsäuren zur Verschiebung der Doppelbindung aus β,γ- in γ,δ-Stellung zeigte, so wurde auch die hierbei entstehende γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure in die Untersuchung mit einbezogen und zwar bei den besonders für sie in Betracht kommenden Reaktionen.

Die sehr zahlreichen Versuche lassen sich in zwei große Gruppen einteilen:

I. Untersuchungen über die spontane Umwandlung der geometrisch-isomeren Itaconsäuren und ihrer Derivate durch Licht in Verbindung mit katalytisch wirkenden Substanzen.

---

[1]) Rose, Diss. Leipzig, 1903, 12, 28.
[2]) l. c.

II. Untersuchungen über die Umlagerungsvorgänge zwischen den geometrischen Isomeren und der strukturisomeren Brenzweinsäure resp. ihren Derivaten bei Einwirkung von Wärme mit oder ohne katalytisch wirkende Substanzen.

Die Versuche sind auf Seite 54—62 dieser Abhandlung eingehend beschrieben und ihre Resultate im folgenden an geeigneter Stelle in Tabellen zusammengefaßt. Es sei hier kurz bemerkt, daß nur der Nachweis der Isosäure und ihrer Derivate durch die oben erwähnte Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure auch bei sehr kleinen Mengen sicher zu führen ist, daß hingegen sehr kleine Mengen der beiden anderen Säuren nicht so scharf in Gemischen nachzuweisen sind. Wie dieser Nachweis in allen den verschiedenen Fällen ausgeführt wurde, kann hier nicht erörtert werden, nur sei auf die starke Depression des Schmelzpunktes hingewiesen, die schon eine kleine Beimengung einer der beiden anderen Säuren bei jedem Isomeren bewirkt; dieser Umstand gestattet also manchmal, Schlüsse zu ziehen auf die Zusammensetzung von Gemischen dieser isomeren Säuren.

I. Die Versuche der I. Gruppe, die uns über den Einfluß des Lichtes in Verbindung mit wenig Halogen (2—4% des Gewichtes der angewandten Substanz) Aufschluß geben, wurden alle in indifferenten Lösungsmitteln, Äther oder Chloroform, ausgeführt. Die Dauer der Belichtungen ist hier absichtlich nicht

Tabelle I.

Umlagerung durch Licht in Verbindung mit Kontaktsubstanzen.

Angewandte Substanz	Freie Säure liefert		Anhydrid der Säure liefert		Diäthylester liefert
	a) mit Jod	b) mit Brom	a) mit Jod	b) mit Brom	mit Jod
I. γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure.	Spur Isosäure, Hauptmenge unverändert. I(II)	Etwas Isosäure, Hauptmenge unverändert. I(II)	Etwas Isosäureanhydrid, Hauptmenge unverändert. I(II)	Spur Isosäureanhydrid, Hauptmenge unverändert. I(II)	Spur Isosäureester, Hauptmenge unverändert. I(II)
II. γ-Methyl-γ-phenyl-isoitaconsäure.	Fast nur Itaconsäure, noch Spur Isosäure. I(II)	Hauptmenge unverändert. etwas Öl. II	Fast nur Itaconsäureanhydrid, etwas Isosäureanhydrid. I(II)	Fast nur Itaconsäureanhydrid, etwas Isosäureanhydrid. I(II)	Etwas Itaconsäureester, Hauptmenge unverändert. II(I)
III. γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure.	Keinerlei Umlagerung. III	—	—	—	—

Die römischen Ziffern bei den einzelnen Versuchen bezeichnen die bei Beendigung der Belichtung vorhandenen Isomeren und zwar die großen Ziffern die in der Hauptmenge vorhandenen Produkte und die kleinen Ziffern, die eingeklammert sind, die geringe Beimengung des anderen Isomeren.

angegeben, da die Intensität des einzig zur Anwendung gelangten Sonnenlichtes je nach Jahreszeit und Bewölkung außerordentlich verschieden ist; dagegen ist im praktischen Teil darauf Rücksicht genommen worden. Die zusammengehörigen Versuche bei den beiden Itaconsäuren sind aber stets gleichzeitig ausgeführt worden. (Tabelle S. 18.)

Zunächst wurde festgestellt, daß die γ,δ-ungesättigte Methylenphenyl-brenzweinsäure, bei der geometrische Isomerie nicht möglich ist, bei der Belichtung mit Jod völlig unverändert bleibt, auch niemals bei diesen Versuchen aus den Itaconsäuren entsteht. Die Umlagerungsfähigkeit bei Belichtung mit Kontaktsubstanzen ist also eine typische Reaktion geometrischer Isomerer, speziell ungesättigter Dicarbonsäuren.

Bei der Untersuchung der Übergänge zwischen den beiden Itaconsäuren und ihren Derivaten durch Belichtung wurden verschiedene Halogene als Kontaktsubstanzen benutzt.

Bei einer Versuchsreihe wurde Jod als Katalysator verwandt. Hier erleiden die Diäthylester der beiden Isomeren nach langer Belichtung in gleicher Weise jeweils eine kleine Umlagerung in ihr Isomeres. Also stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Estern nur sehr langsam ein.

Das Anhydrid der Isosäure und die freie Isosäure werden durch Licht bei Gegenwart von Jod fast völlig in die entsprechenden Formen der Itaconsäure umgelagert, aber stets läßt sich noch eine Spur der Isoformen nachweisen, die Umlagerung ist nie eine vollständige. Andererseits entsteht aus der Itaconsäure und ihrem Anhydrid bei der gleichen Einwirkung stets eine kleine Menge der Isomodifikation, während die Hauptmenge unverändert bleibt. Hier führt also die Lichtreaktion zu einem Gleichgewichtszustand beider Formen.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde Brom als Kontaktsubstanz genommen.

Hier zeigen die Anhydride dasselbe Verhalten wie mit Jod. Das Isosäureanhydrid lagert sich fast völlig in das Itaconsäureanhydrid um, aber ein kleiner Rest bleibt unverändert. Das Itaconsäureanhydrid hingegen bleibt fast völlig intakt, nur eine Spur der Isoform ist entstanden.

Anders verhalten sich die Säuren; hier wurde durch Belichtung mit Brom bei der Itaconsäure nur eine ganz kleine Umlagerung bewirkt. Die Isosäure blieb völlig intakt, es entstand nur ein wenig farbloses Öl. Dieses anormale Verhalten erklärt sich, wie ich später eingehend nachweisen werde,[1]) daraus, daß die Methyl-phenyl-itaconsäure, die bei diffusem Tageslichte in

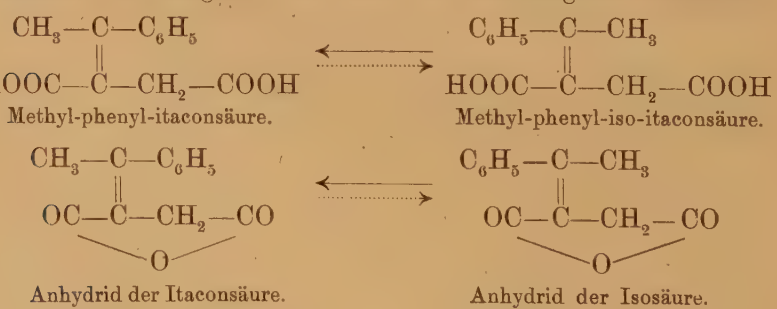
[1]) Siehe Seite 43—48 und Seite 66—70.

absoluter Chloroformlösung kein Brom addiert, bei Sonnenlicht doch auch unter diesen Bedingungen ein Bromadditionsprodukt liefert. Hierdurch wird das gesamte freie Brom verbraucht und die Umlagerungsreaktion verlangsamt oder ganz aufgehoben.

Ganz dieselbe Erklärung gilt auch für den Belichtungsvorgang bei der Isosäure. Wenn auch diese Säure, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde,[1]) kein Brom in Chloroformlösung bei Belichtung addiert, so wird doch das Brom auch in diesem Falle verbraucht durch die bei der Reaktion entstehende Itaconsäure. Also auch hier hört die katalytische Einwirkung des Broms sehr bald auf.

Das aus der Itaconsäure entstehende Bromadditionsprodukt ist, wie ich später zeigen werde, eine Lactonsäure,[2]) für deren Bildung also Carboxylgruppen nötig sind. Da diese nun aber in den Anhydriden nicht vorhanden sind, kann bei den letzteren auch nicht dasselbe Additionsprodukt entstehen. Der Katalysator bleibt erhalten und die Lichtreaktion schreitet fort bis zum Gleichgewichtszustand zwischen beiden isomeren Anhydriden. Eine prinzipielle Verschiedenheit zwischen den Katalysatoren Brom und Jod besteht also nicht.

Als Endresultat ergibt sich, daß die Methyl-phenyl-iso-itaconsäure und ihr Anhydrid die labilen Modifikationen darstellen, während die isomeren Formen die stabilen sind. Jedoch ist der Unterschied in der Stabilität nicht so groß, daß unter dem Einfluß des Lichtes und der Katalysatoren nur die eine stabilere Form besteht, es findet auch, wenngleich nur in geringerem Umfang, eine reziproke Umlagerung statt, sodaß schließlich ein Zustand erreicht wird, bei dem eine große Menge Itaconsäure mit einer sehr kleinen Menge Isosäure im Gleichgewichte ist; dasselbe ist bei den Anhydriden der Fall. Dieses Gleichgewicht wird, wie es ja in seinem Wesen begründet ist, erreicht, ganz gleich, von welchem der beiden Isomeren man ausgeht. Man kann die Beziehungen so darstellen:



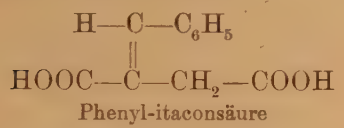
Methyl-phenyl-itaconsäure. Methyl-phenyl-iso-itaconsäure.

Anhydrid der Itaconsäure. Anhydrid der Isosäure.

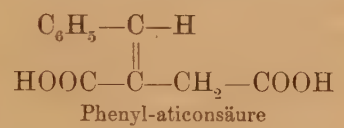
[1]) Siehe Seite 70.
[2]) Siehe Seite 46 und 68.

Es scheint danach zwischen Säure und Anhydrid kein bemerkbarer Unterschied der Stabilität zu bestehen.

Nicht uninteressant ist ein Vergleich der hier besprochenen Isomeren mit der von Fittig[1]) dargestellten Phenyl-itaconsäure und der stereoisomeren Phenyl-aticonsäure. Die letztere geht in bromhaltiger Chloroformlösung fast momentan und völlig unter dem Einfluß des Sonnenlichtes in die Phenyl-itaconsäure über,[2]) eine reziproke Umlagerung hingegen wurde nicht beobachtet. Während Fittig die Konfigurationen dieser beiden Isomeren nicht bestimmen konnte, darf ich es wohl unternehmen, aus der Analogie mit den Methylhomologen den Fittigschen Säuren folgende Konfiguration zuzuweisen:

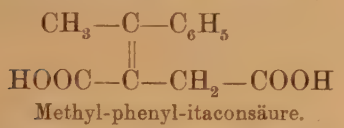


Phenyl-itaconsäure

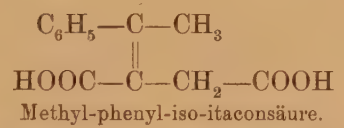


Phenyl-aticonsäure

entsprechend den Formeln:



Methyl-phenyl-itaconsäure.



Methyl-phenyl-iso-itaconsäure.

Mit dieser Formulierung stimmt auch die Tatsache überein, daß die Phenyl-itaconsäure und die Methyl-phenyl-itaconsäure mit konzentrierter Schwefelsäure nur ihr Anhydrid geben, daß aber die Phenyl-aticonsäure ebenso wie die Methyl-phenyl-iso-itaconsäure kein Anhydrid bilden,[3]) sondern anderweite Veränderung erleiden.

Die größere Stabilität der Methyl-phenyl-itaconsäure und der Phenyl-itaconsäure läßt sich an der Hand der Konfigurationsformeln dadurch erklären, daß die beiden am Äthylen befindlichen negativen Gruppen $-C_6H_5$ und $-COOH$ sich bei ihnen in Cis-Trans-Stellung gegenüberstehen. Die Gruppe $-CH_2-COOH$ übt demnach einen viel geringeren Einfluß auf die Stellung des Phenyls aus.[4])

---

[1]) Annalen 256, 68; 305, 19; 305, 35.

[2]) Annalen 305, 39.

[3]) Rose, Diss., Leipzig 1903, p. 20ff.; Gollücke, Diss., Leipzig 1905, p. 41.

[4]) Im Gegensatz hierzu haben Hantzsch und Werner (Hantzsch, Grundriß der Stereochemie S. 133; Werner, Stereochemie S. 285ff.) bei Isomeren mit Doppelbildung zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen beobachtet, daß der negative Einfluß der Gruppe $-CH_2-COOH$ viel größer ist als der von $-COOH$ in bezug auf die Gruppe $-OH$. Dieser Unterschied ist wohl dadurch zu erklären, daß die räumlich ausgedehntere Phenylgruppe der Carboxylgruppe sehr benachbart ist, während bei der kleinen $-OH$-Gruppe das negative Radikal erst bei einer längeren Kette ($-CH_2-COOH$) zu größter räumlicher Annäherung an die Carboxylgruppe gelangt.

II. Die zweite Gruppe von Versuchen enthält die Untersuchungen über die Umlagerungsvorgänge zwischen den drei Säuren und ihren Derivaten durch Einwirkung von Wärme unter verschiedenen Bedingungen.

A. Zunächst wurden die Säuren für sich allein erhitzt, dann aber auch in Naphtalin und in wässeriger Lösung.

Die folgende Tabelle faßt die Resultate dieser Versuchsreihen zusammen:

Tabelle II A.

Umlagerungsversuche durch Erwärmen der festen Säuren und ihrer Lösungen in Wasser und Naphtalin.

Art der Erwärmung	I. Itaconsäure	II. Isoitaconsäure	III. Brenzweinsäure
Die festen Säuren unter vermindertem Druck zum Schmelzen.	Anhydrisierung, teilweise Umlagerung in II und Verharzung.	Anhydrisierung und starke Harzbildung.	Anhydrisierung, teilweise Umlagerung in I und II und etwas Verharzung.
In Naphtalinlösung bis ca. 190°.	Anhydrisierung, keine Umlagerung.	Anhydrisierung, keine Umlagerung, Verharzung.	
In wässeriger Lösung.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.	

Die Versuche lehren uns, daß die beiden Stereoisomeren selbst bei längerem Erhitzen in wässeriger Lösung ganz unverändert bleiben, daß sie in Naphtalinlösung, bis zu 190° erwärmt, lediglich anhydrisiert werden.

Erst beim Schmelzen unter vermindertem Druck konnte eine Umwandlung festgestellt werden. Am unbeständigsten erwies sich die Iso-itaconsäure; sie bildete neben sehr viel Harz ihr eigenes Anhydrid; eine Umlagerung in das Stereoisomere war nicht zu beobachten. Die Itaconsäure wird weniger stark zersetzt, sie wird ebenfalls anhydrisiert und erfährt eine deutlich erkennbare Umlagerung in das Stereoisomere. Andere Produkte konnten nicht isoliert werden, wie denn überhaupt die starke Verharzung und Verkohlung in diesen beiden Fällen die Untersuchung sehr erschwerte.

Die γ,δ-ungesättigte Methylen-phenyl-brenzweinsäure hingegen zeigt eine geringere Zersetzlichkeit beim Schmelzen unter vermindertem Druck wie die β,γ-ungesättigten Säuren, aber eine starke Neigung, in die letzteren resp. ihre Anhydride überzugehen und zwar gleichzeitig in beide Modifikationen. Sie hat diese Fähigkeit, die Doppelbindung nach β,γ-Stellung zu verschieben, mit allen γ,δ-ungesättigten Säuren überein, die Fittig[1])

[1]) Siehe Natriumsalze dieser Säuren im nächsten Abschnitt!

darstellte. Eine Rückbildung der Brenzweinsäure aus einer der beiden Methyl-phenyl-itaconsäuren konnte nicht konstatiert werden.

B. Die zweite Unter-Gruppe von Versuchen, bei denen der Einfluß der Wärme studiert wurde, umfaßt die Untersuchungen über das Verhalten der Natriumsalze der drei Säuren. Eine Tabelle gibt Aufschluß über die einzelnen Versuchsreihen und ihre Resultate:

Tabelle II B.

Umlagerungsversuche durch Erwärmen der Natriumsalze in neutraler oder alkalischer Lösung.

Art der Lösung	I. der Itaconsäure	II. der Isosäure	III. der Brenzweinsäure
1. Die neutralen Natriumsalze in wässeriger Lösung.	Keine Umlagerung.	Keine Umlagerung.	Eine kleine Umlagerung in I.
2. Die wässerige Lösung der Natriumsalze mit 20 Mol. Natronhydrat in 10%iger Lösung.	Teilweise Umlagerung in II, vielleicht auch etwas in III.	Schwer nachweisbare, sehr kleine Umlagerung.	Teilweise Umlagerung in beide Isomere I und II.
3. Die neutralen Natriumsalze in alkoholischer Lösung von ca. 20 Mol. Natriumäthylat 1 Stunde erhitzt.	Keine Umlagerung.	Keine Umlagerung.	Vielleicht kleine Umlagerung in I.
4. Desgleichen, 5 Stunden erhitzt.	Etwas Umlagerung in III.	Ganz geringe Umlagerung in I und III.	Starke Umlagerung in I, schwache in II.

Betrachtet man zunächst die Natriumsalze der beiden Itaconsäuren, so ergibt sich, daß sie beim Kochen in neutraler wässeriger Lösung völlig unverändert bleiben.

Werden sie hingegen mit 20 Mol. Natronhydrat in 10%iger wässeriger Lösung erhitzt, so zeigt das isosaure Salz zwar nur eine minimale Umlagerung, das itaconsaure Salz aber deutliche Umlagerung in isosaures Natrium und sogar etwas in brenzweinsaures Natrium. Das letztere wurde, wie anfangs erwähnt, von Rose[1]) aus itaconsaurem Natrium erst nach vieltägigem Kochen mit Natronhydrat in nennenswerter Menge erhalten.

Die, wenn auch geringe, Umlagerungsfähigkeit der Salze bei Gegenwart von viel Natronhydrat dürfte auf die katalytische Wirkung der vorhandenen OH-Jonen zurückzuführen sein.

Bei zwei weiteren Versuchsreihen wurden die Natriumsalze der Itaconsäuren in alkoholischer Lösung von 20 Mol.

[1]) Rose, l. c. S. 27.

Natriumäthylat erhitzt. Bei kurzem Erhitzen zeigten sie sich völlig beständig, bei längerem Erwärmen lagerten sich beide Isomere ein klein wenig in das brenzweinsaure Salz um. Auch entstand aus dem isosauren Natrium eine kleine Menge itaconsauren Salzes, während der umgekehrte Vorgang nicht beobachtet wurde.

Bei diesen Versuchen ist es lediglich von der Dauer der Erwärmung abhängig, ob eine nennenswerte Umlagerung bewirkt wird.

Alle diese Untersuchungen zeigen eine überraschende Beständigkeit nicht nur des itaconsauren Natriums, sondern auch des isosauren Natriums[1]) gegen Umlagerungsversuche dieser Art.

Viel weniger beständig ist das brenzweinsaure Natrium. Es wird schon beim Kochen mit Wasser ein wenig in itaconsaures Natrium verwandelt, beim Kochen mit 20 Mol. Natronhydrat in 10 %iger wässeriger Lösung zum erheblichen Teil in itaconsaures und isoitaconsaures Salz übergeführt.

Beim Erwärmen mit 20 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wird es ebenfalls schon nach kurzer Zeit etwas umgelagert und ergibt nach längerem Erhitzen in größerer Menge die Natriumsalze der beiden Itaconsäuren.

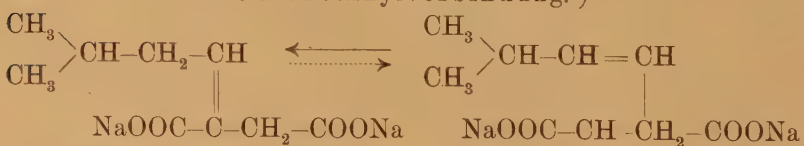
Hier dürfte vielleicht ein kurzer Vergleich der von mir untersuchten Salze mit den Salzen anderer ungesättigter Dicarbonsäuren von Interesse sein.

Es handelt sich zunächst um die Natriumsalze von verschiedenen β, γ- ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Verhalten beim Kochen mit viel Natronhydrat Fittig eingehend studiert hat.

I. Einfachste β,γ-ungesättigte Dicarbonsäure.[2])

Itaconsaures Natrium. Mesaconsaures Natrium.

II. Monoalkylverbindung.[3])



Isobutyl-itaconsaures Natrium. Isobutyl-aticonsaures Natrium.

[1]) Diese Tatsache ist von Wichtigkeit für die Erklärung der Vorgänge bei der Kondensation von Acetophenon und Bernsteinsäureester.

[2]) Ann. 304, 128.

[3]) Ann. 304, 298.

*) Der punktierte Pfeil zeigt die als Nebenreaktion verlaufende Umlagerung an, der andere die Hauptreaktion.

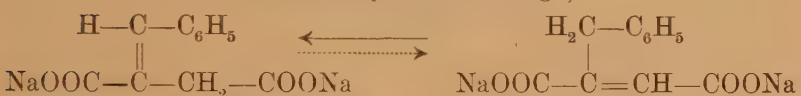
III. Dialkylverbindung.[1])

Teraconsaures Natrium. Dimethyl-aticonsaures Natrium.

IV. Alkyl-Arylverbindung.

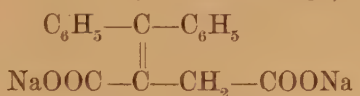
Methyl-phenyl-itaconsaures Natrium. Methylen-phenyl-brenzweinsaures Natrium.

V. Monoarylverbindung.[2])



Phenyl-itaconsaures Natrium. Phenyl-mesaconsaures Natrium.

VI. Diarylverbindung.[3])



Diphenyl-itaconsaures Natrium bleibt unverändert.

Wir erkennen aus diesen Beispielen, daß durch Kochen der Natriumsalze der β,γ-ungesättigten Dicarbonsäuren mit Alkali teilweise eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt, und zwar teils in α,β-Stellung, teils in γ,δ-Stellung.

Die Verschiebung nach α,β-Stellung findet sich bei den Formen I und V, bei denen eine Verschiebung nach γ,δ ausgeschlossen ist, und zwar ist bei I die Umlagerungsfähigkeit sehr stark, bei V aber sehr gering, was auf den Einfluß der Phenylgruppe zurückzuführen ist, denn die Verbindung VI mit 2 Phenylgruppen lagert sich gar nicht mehr um.

Die zweite Art der Umlagerung nach γ,δ-Stellung hat statt bei den Salzen II und III und zwar findet sich neben ihr eine Umlagerung nach α,β-Stellung nicht mehr. Sie scheint deshalb diejenige zu sein, welche stets dann eintritt, wenn beide Arten der Umlagerung theoretisch möglich sind.

---

[1]) Ann. 304, 205.
[2]) Ann. 304, 128; 305, 34.
[3]) Ann. 305, 330, 353.

Damit stimmt der Befund bei meinen Säuren (IV) völlig überein, denn hier wird nur Verschiebung der Doppelbindung nach γ,δ-Stellung beobachtet. Eine solche nach α,β-Stellung wäre auch, wie oben angeführt, durch das Vorhandensein einer Phenylgruppe vielleicht etwas erschwert.

Ferner zeigt die Übersicht, daß die von mir untersuchten Salze überhaupt das bisher fehlende Mittelglied bilden zwischen den Natriumsalzen der verschiedenen Mono- und Dialkyl-, Mono- und Diaryl- substituierten Itaconsäuren.

Die Umlagerung der geometrisch-isomeren Formen ineinander, die ja nur bei den Formen II, IV und V der β,γ-ungesättigten Säuren möglich wäre, wurde bei II durch Kochen mit Natronlauge nicht bewirkt, wohl aber bei V. Hier geht neben der Verschiebung der Doppelbindung eine teilweise Konfigurationsänderung einher. Genau das gleiche wurde bei den methyl-phenyl-itaconsauren Salzen (IV) beobachtet, wenn auch nur in geringem Maße.

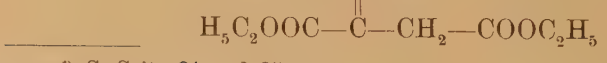
Nach diesem Vergleich der Natriumsalze der von Fittig dargestellten β,γ-ungesättigten Säuren mit den von mir untersuchten Homologen mögen auch die von ihm dargestellten Natriumsalze der γ,δ-ungesättigten Säuren kurz erwähnt werden. Sie geben alle, mit Alkali erwärmt, zum großen Teile wieder die β,γ-ungesättigten Formen, wie sich auch aus der Formulierung der bei diesen angeführten Beispiele[1]) erkennen läßt. Sie sind alle viel reaktionsfähiger wie die β,γ-ungesättigten Salze und zeigen also in jeder Beziehung ein analoges Verhalten wie das von mir untersuchte brenzweinsaure Natrium. Die Tatsache, daß sich dieses in die beiden Konfigurationen der β,γ-ungesättigten Form umlagert, findet sich freilich bei den wenigen anderen Salzen, bei denen dies möglich wäre, nicht wieder.

Nachdem die gegenseitigen Beziehungen der Dicarbonsäuren und ihrer Derivate eingehend studiert worden sind, gilt es nun, noch speziell die Mono- und Diäthylester der Itaconsäuren etwas näher kennen zu lernen.

Die neutralen Ester und die Estersäuren der stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäuren.

Zunächst seien hier die Diäthylester kurz besprochen.

Der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäurediäthylester (Sp. 314—316°)



[1]) S. Seite 24 und 25.

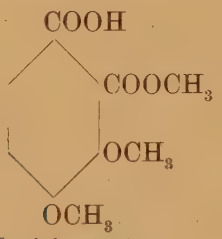
wurde zuerst von Stobbe[1]) dargestellt, und speziell von Rose[2]) zuerst aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl gewonnen, wodurch die Möglichkeit einer Umlagerung in die Isoform tunlichst vermieden wurde. Zu seinen bekannten Eigenschaften habe ich wenig hinzuzufügen. Auch ich erhielt ihn bei der fraktionierten Destillation als schwach goldgelbes Öl, fand aber, daß er sich bei längerem Stehen dunkler färbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er zitronengelbe Färbung, wie die Itaconsäure. Bei der Belichtung mit etwas Jod in absoluter ätherischer Lösung lagert er sich zu einem kleinen Teil in den isomeren Ester um.[3]) Bemerkenswert ist, daß er schon durch Schütteln mit Wasser von Zimmertemperatur zum Teil verseift wird zu Dicarbonsäure.

Der γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäurediäthylester (Sp. 305—308°)

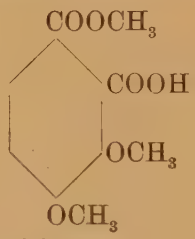
$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CH_3 \\ \quad\quad\quad\

Piutti[1]) stellte zwei isomere Asparaginsäuremonoester dar. Brühl[2]) untersuchte eingehend die Ester der Camphorsäure; andere ähnliche Säuren sind von Friedel,[3]) Haller,[4]) Cazeneuve,[5]) Friedel und Combes,[6]) Walker,[7]) Hoogewerff und van Dorp[8]) studiert worden.

R. Wegscheider,[9]) gelang es, die Konstitution der isomeren Alkylestersäuren der Hemipinsäure oder 3, 4-Dimethoxyorthophtalsäure experimentell festzustellen. Er gewinnt[10]) die eine der beiden Estersäurereihen durch Veresterung der Säure mit alkoholischer Salzsäure; die hier entstehenden Hemipinestersäuren nennt er β-Estersäuren; die meisten übrigen Methoden, von denen die Einwirkung von Kalihydrat auf den Neutralester und von Alkohol auf das Anhydrid genannt sein mögen, liefern ihm Glieder der anderen Estersäurereihe, die er α-Estersäuren nennt. Fast stets findet er aber neben der als Hauptprodukt entstehenden Säure etwas der isomeren Säure. Die beiden Säuren besitzen verschiedene Stärke.[11])



α-Hemipinestersäure
K = 100 k = 0,016.



β-Hemipinestersäure
K = 100 k = 0,130.

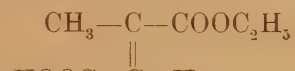
Anschließend an seine Untersuchungen über diese Säure stellt Wegscheider noch eine Reihe von Estersäuren anderer asymmetrischer Phtalsäuren dar und bezeichnet allgemein die Estersäuren mit kleinerer Affinitätskonstante als α-Estersäuren, die anderen als β-Estersäuren. Aus diesen Unterschieden erklärt er dann das Verhalten der beiden Carboxylgruppen bei Veresterung und Verseifung,[12]) während Werner[13]) hierfür nur rein sterische

[1]) Ber. 22; Ref. p. 242.
[2]) Ber. 25, 1796; 26, 284; 28, 1913, 2868.
[3]) Ber. 25; Ref. p. 106.
[4]) Ber. 25; Ref. 665 u. 725.
[5]) Ber. 26; Ref. p. 87.
[6]) Ber. 26; Ref. p. 542.
[7]) Ber. 26, 600.
[8]) Receuil d. trav. chim. des Pays-Bas 12, 23.
[9]) W. Monatsh. 16, 75; Ber. 28, 1468, 2536.
[10]) W. Monatsh. 16, 93, 101, 130.
[11]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 3, 269.
[12]) W. Monatshefte 16, 141.
[13]) Werner, Lehrb. d. Stereochemie S. 408.

Ursachen annimmt. Später ersetzte Wegscheider,[1]) um Irrtümern vorzubeugen, die griechischen Buchstaben durch die lateinischen.

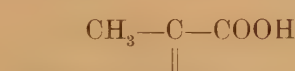
Brühl[2]) versuchte weiterhin, die beiden Estersäuren der einfachsten aliphatischen, gesättigten, asymmetrischen Dicarbonsäure, der Brenzweinsäure, darzustellen, jedoch ohne Erfolg.

Anschütz und Drugman[3]) hingegen gelang die Auffindung der beiden Estersäuren der Mesaconsäure oder Methylfumarsäure. Die eine Estersäure entsteht aus dem Neutralester der Säure durch halbseitige Verseifung; da diese Säure auch auf andere Weise dargestellt worden war, welche ihre Konstitution aufklärte, so war die Konstitution der durch halbseitige Verseifung des Esters entstehenden Alkylmesaconestersäuren damit festgelegt. Anschütz nannte nun allgemein die durch Halbverseifung des Neutralesters entstandenen Estersäuren β-Estersäuren, z. B.:



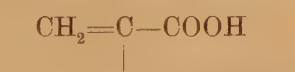
Mesacon-β-äthylestersäure. Smp. 67—68°.

Durch kurzes Behandeln der Mesaconsäure mit $^1/_2$prozentiger äthylalkoholischer Salzsäure in der Hitze entstand eine zweite Estersäure, der demnach die andere theoretisch für solche Estersäuren mögliche Formel, die Anschütz als die einer α-Estersäure bezeichnet, zukommt:



Mesacon-α-äthylestersäure. Smp. 42°.

Auf gleiche Weise, nämlich durch kurze Veresterung der Dicarbonsäure, erhielt Anschütz eine Itaconäthylestersäure,[4]) der er aus Analogie die Formel einer α-Estersäure erteilt:



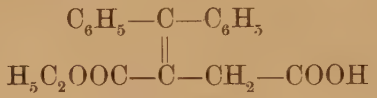
Itacon-α-äthylestersäure.

Diese Säure erhielt er auch durch Addition von Alkohol an Itaconsäureanhydrid, eine Methode, die natürlich bei der Fumarsäurereihe wegfällt.

---

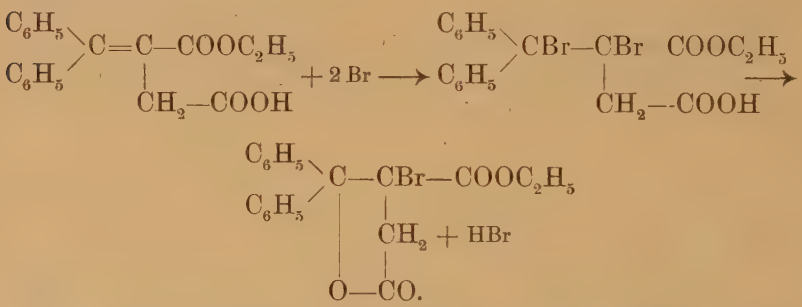
[1]) Chem. Centralblatt 1903, I, 318.
[2]) Ber. 26, 337.
[3]) Ber. 30, 2649.
[4]) Ber. 30, 2654.

Da sich Stobbe seit vielen Jahren mit dem Studium γ-substituierter Itaconsäuren beschäftigte, hatte er Gelegenheit, verschiedene Monoester dieser Säuren aufzufinden und zu beschreiben, wobei er sich der Nomenklatur von Anschütz anschloß, aber die Isomeren durch a und b nach Wegscheider unterschied. Bei der von ihm aufgefundenen Synthese der Diphenyl-itaconsäure aus Benzophenon und Bernsteinsäureäthylester war als primäres Hauptprodukt eine Diphenyl-itacon-estersäure[1]) erhalten worden, die wie die oben erwähnte Mesacon-β-estersäure durch Halbverseifung des Esters entstanden sein mußte und der infolgedessen folgende Formel zuerteilt wurde:



b-Estersäure.

Es ist interessant, daß es Stobbe[2]) gelang, durch einen einwandfreien Beweis diese Formulierung zu bestätigen: er erhielt nämlich durch Bromierung dieser Säure einen β-Brom-γ-diphenyl-paraconsäureester:



Wäre die andere Carboxylgruppe verestert gewesen, so hätte sich die freie Paraconsäure und nicht deren Ester bilden müssen.

Stobbe und C. Kohlmann[3]) stellten nun durch Kochen des γ-Diphenyl-itaconsäureanhydrids mit Alkohol eine zweite γ-Diphenyl-itaconestersäure dar, die tatsächlich bei Bromierung die β-Brom-γ-diphenyl-paraconsäure ergab, die also das andere Carboxyl verestert hatte.

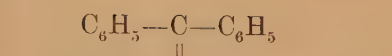
Es ergibt sich also folgende Konstitution und Darstellungsmethode für die beiden Estersäuren:

---

[1]) Ann. 282, 318; 308, 89.
[2]) Ann. 308, 85 u. 92.
[3]) C. Kohlmann, Diss., Leipzig 1904, p. 11.

γ-Diphenyl-itacon-a-äthylestersäure.

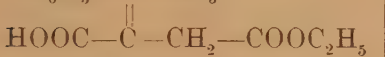
Darstellung aus Anhydrid und Alkohol.



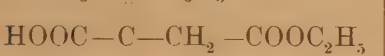
γ-Diphenyl-itacon-b-äthylestersäure.

Darstellung durch Halbverseifung des Neutralesters.

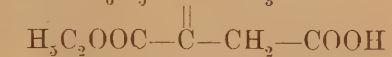
Ganz analog den beiden Diphenyl-itacon-estersäuren lassen sich nun die vier theoretisch möglichen Monoäthylester der beiden γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäuren formulieren:

I. 

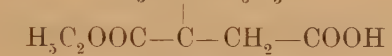
γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-a-äthylestersäure.

II. 

γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-a-äthylestersäure.

III. 

γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-b-äthylestersäure.

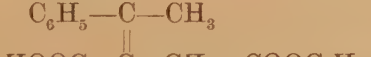
IV. 

γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-b-äthylestersäure.

Auch die Darstellungsweisen sind denen der Diphenyl-itacon-estersäuren analog.

Ich werde in folgendem die einzelnen Methyl-phenyl-itacon- und iso-itacon-estersäuren einer kurzen Besprechung unterziehen.

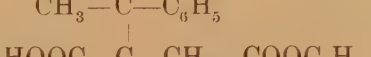
I. Die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-a-äthyl-estersäure.



Smp. 86—87°.

Diese Säure stellte ich zum ersten Male dar durch Kochen reinen Methyl-phenyl-iso-itaconsäureanhydrids mit Äthylalkohol. Sie ist gegen Verseifung ziemlich beständig, sodaß sie sogar in Wasser umkristallisiert werden kann.

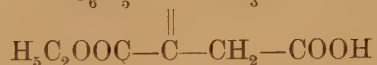
II. Die γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-a-äthyl-estersäure.



Smp. 78—78,5°.

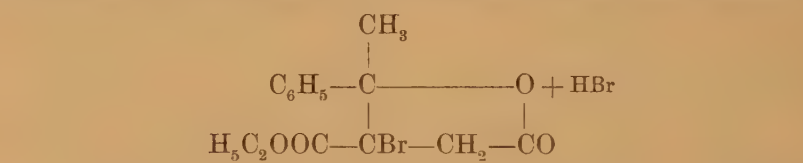
Durch Kochen des Anhydrids der Methyl-phenyl-itaconsäure gelang mir auch die Darstellung dieser neuen Säure ohne Schwierigkeiten. Auch sie ist gegen siedendes Wasser bei kurzer Einwirkung ziemlich beständig.

III. Die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-b-äthyl-estersäure.



Smp. 110—112°.

Wie schon im I. Abschnitt erwähnt, erhielt ich diese Säure direkt als Hauptprodukt bei geeigneter Verarbeitung der aus Acetophenon und Bernsteinsäureäthylester entstehenden Reaktionsmasse. Die Säure wurde bereits früher einmal von Stobbe und Heun[1]) als Nebenprodukt aufgefunden und in ihrer Konstitution bestimmt. Dies geschah durch Bromierung, wobei sich der erwartete Bromparaconsäureester ergab (ganz analog der oben erwähnten Diphenylreihe):



Die Bestimmung der Konfiguration der Estersäure geschieht einfach durch Verseifung zu der bekannten Methyl-phenyl-isoitaconsäure.

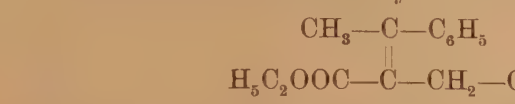
Durch den Konstitutionsbeweis für die b-Estersäure ergibt sich natürlich die Konstitution der a-Estersäure I ganz von selbst.

Die Bildung der Iso-itacon-b-estersäure ist durch halbseitige Verseifung des Neutralesters zu erklären, der sich bei der oben erwähnten Kondensation intermediär gebildet haben kann. Auch diese Estersäure ist gegen siedendes Wasser ziemlich beständig. Durch überschüssiges Alkali wird sie in die Isosäure resp. deren Salze verwandelt. Auch durch Erhitzen mit 20 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung geht ihr Natriumsalz glatt in das isosaure Natrium über.

Erhitzt man aber das iso-itacon-b-estersaure Natrium mit nur 1 Mol. Natriumäthylat in Alkohol, so erhält man fast ausschließlich das neutrale Salz der Itaconsäure. Diese höchst merkwürdige Umlagerungsreaktion wird im nächsten Abschnitt ihre Erklärung finden.[2])

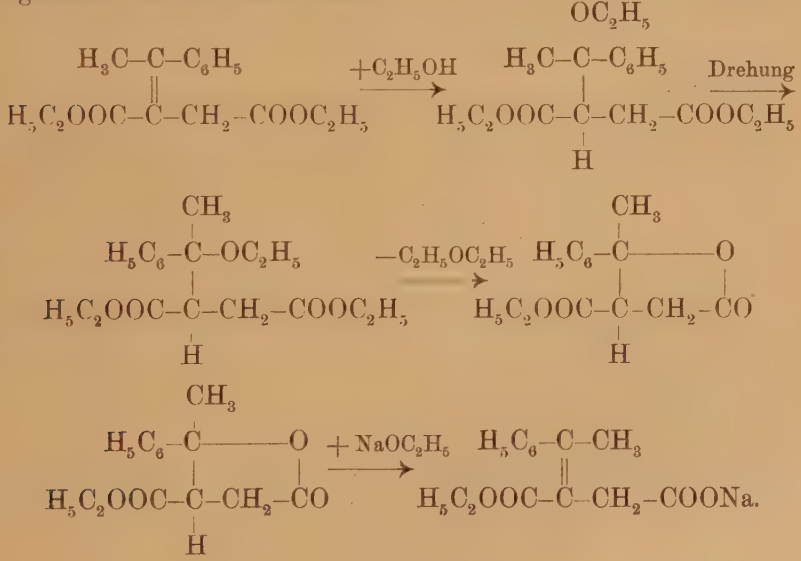
[1]) Ann. 308, 140.
[2]) Siehe S. 41.

IV. Versuche zur Darstellung der γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-b-äthyl-estersäure.



Da diese Säure sich niemals bei der Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester auffinden ließ, mußte man versuchen, sie auf anderem Wege darzustellen. Als allgemeine Methode für die Darstellung von b-Estersäuren dieser Art kommt nach obigen Analogiefällen die Halbverseifung des Neutralesters in Frage. Diese wurde in der verschiedensten Weise versucht und es ist nötig, die einzelnen Verfahren und Resultate hier kurz anzuführen.

Zunächst wurde der Methyl-phenyl-itaconsäurediäthylester mit einem Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung behandelt. Es ergab sich jedoch neben unverseiftem Diäthylester, der sich als stark isoesterhaltig erwies, merkwürdigerweise nur iso-itacon-b-estersaures Natrium. Die Entstehung des iso-estersauren Natriums ist wohl mit der Annahme zu erklären, daß sich an die Doppelbindung des Esters Alkohol anlagert, worauf Drehung der Atomgruppen und eine hierdurch ermöglichte Lactonbildung unter Ätherabspaltung erfolgt. Das entstandene Lacton wird durch das vorhandene Natriumäthylat in das Natriumsalz einer ungesättigten Carbonsäure verwandelt, die nun natürlich die Konfiguration der Isoreihe besitzt:



Die Entstehung des Isoesters kann erklärt werden durch direkte Umlagerung unter dem Einfluß des Natriumäthylates. Für die Anlagerung von Alkohol an Äthylenbindungen, die Bildung von Lactonen aus solchen Verbindungen und deren Sprengung durch Natriumäthylat sind zahlreiche Analogiefälle vorhanden. Der hier geschilderte Versuch zeigt eine Möglichkeit, ein Derivat der Itaconsäure in ein solches der Isosäure überzuführen.

Die weiteren Verseifungsversuche mußten nun so angestellt werden, daß Umlagerung ausgeschlossen war.

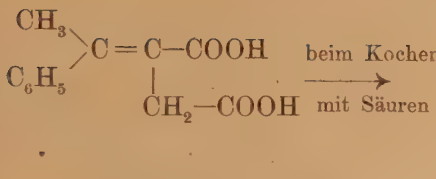
Da bei Anwendung von Barythydrat zum Verseifen von Estern und Estersäuren von mir sonst niemals eine Umlagerung beobachtet worden war, so behandelte ich den Itaconsäurediäthylester mit 1 Mol. Barythydrat in wässeriger Lösung durch mehrtägiges Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur. Hier blieb ein Teil des Esters unverändert, er enthielt diesmal auch keinen Isoester, der übrige Teil aber war zur Dicarbonsäure verseift worden und zwar ohne jede Umlagerung. Ich schüttelte ferner den Ester mit destilliertem Wasser, auch hier erhielt ich neben viel unverändertem Ester direkt die zugehörige Dicarbonsäure.

Ganz das gleiche Resultat ergab sich beim Erhitzen des Esters mit Wasser unter Zusatz von Bariumcarbonat. Letzteres sollte die gebildete Estersäure in ein unlösliches estersaures Salz überführen und auf diese Weise der Reaktion immer wieder entziehen. Dadurch wäre stets die Bildung neuer Mengen von Estersäure veranlaßt worden, für den Fall, daß etwa ein Gleichgewichtszustand zwischen Ester + Wasser und Estersäure + Alkohol bestehen sollte.

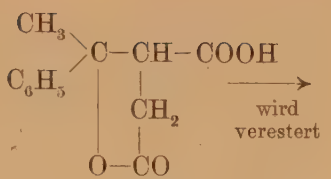
Daß bei all diesen letzten Versuchen keine Spur Isosäure erhalten wurde, zeigt, daß der angewandte Ester vollkommen rein war und daß durch Barythydrat wirklich keine Umlagerung bewirkt wird. Die anormale Reaktion mit Natriumäthylat ist also nicht etwa dadurch zu erklären, daß der Neutralester bereits Isoester enthielt.

Diese Versuche sind deshalb so eingehend beschrieben worden, weil sie neben anderen Resultaten klar ergeben, daß die gesuchte Estersäure selbst bei Gegenwart sehr schwach verseifender Faktoren völlig unbeständig ist.

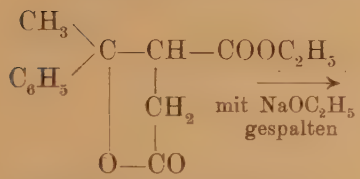
Da nun die Methoden zur Darstellung von b-Estersäuren im wesentlichen auf die der halbseitigen Verseifung des Neutralesters beschränkt sind, so mußte ich auf die Gewinnung der Itacon-b-estersäure verzichten. Ein theoretisch möglicher, nicht uninteressanter Weg sei noch kurz angeführt:



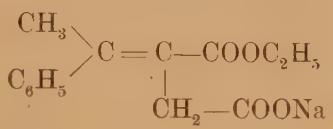
Methyl-phenyl-itaconsäure.



Methyl-phenyl-paraconsäure.



Methyl-phenyl-paraconsäureester.

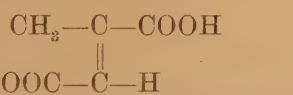


Methyl-phenyl-itacon-b-estersaures Natrium.

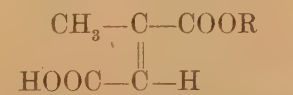
Leider ist auch dieses Verfahren nicht anzuwenden — da, wie wir gesehen haben,[1]) bei Sprengung des Lactonringes mit Natriumäthylat das iso-itacon-b-estersaure Natrium entsteht.

Übersieht man die von mir untersuchten Estersäuren, so findet man eine weitgehende Analogie zwischen ihnen und den von Anschütz und Stobbe beschriebenen Säuren. Die Estersäuren anderer Forscher, besonders die von Wegscheider und Brühl, hingegen stehen ihnen ferner in ihrer Entstehungsweise und ihrem Verhalten. Ohne hierauf näher eingehen zu wollen, möchte ich nochmals hervorheben, daß speziell Wegscheider sehr häufig beide Isomere bei einer Reaktion erhalten hat, ein Umstand, der seine aromatischen Estersäuren scharf trennt von der Gruppe der aliphatischen, asymmetrisch substituierten, ungesättigten Estersäuren, deren zwei Isomere sich niemals durch die gleiche Reaktion darstellen lassen. Ich möchte deshalb nur die letztere Gruppe in den Bereich meiner Betrachtungen ziehen.

Eine Gesetzmäßigkeit in der Differenz der Schmelzpunkte läßt sich nicht konstatieren. Zwar schmelzen die meisten a-Estersäuren tiefer als die b-Estersäuren, aber bei den Monoestern der Diphenylitaconsäure verhält es sich gerade umgekehrt. Dagegen hat schon Anschütz versucht, aus der Entstehungsweise der Mesaconestersäuren:



Mesacon-α-estersäuren aus Säure durch kurze Veresterung



Mesacon-β-estersäuren durch halbseitige Verseifung des Neutralesters

[1]) Siehe S. 33.

eine Konstitutionsbestimmung abzuleiten. Er kennzeichnet dies durch folgenden Satz:[1])

„Bei der Esterifizierung einer unsymmetrischen Dicarbonsäure mit Alkohol und Salzsäure wird in das mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbundene Carboxyl leichter ein Alkyl eingeführt als in das mit einem quaternären Kohlenstoffatom vereinigte Carboxyl."

Aber Anschütz betont auch,[2]) daß „erst der scharfe Nachweis der Konstitution anderer ähnlicher Estersäuren die von ihm aufgestellte Gesetzmäßigkeit so sicher begründen wird, daß man sie wirklich zu Konstitutionsschlüssen verwerten darf."

Dies ist durch die Arbeiten Stobbes und seiner Schüler geschehen. Ich darf es jetzt auch unternehmen, den Satz von Anschütz etwas zu erweitern, indem ich ihm folgende Zusätze gebe:

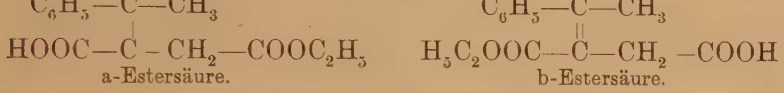
„Der halbseitigen Esterifizierung der Säuren durch Salzsäure und Alkohol analog wirkt bei denjenigen unsymmetrischen Dicarbonsäuren, die ein Anhydrid bilden, die Anlagerung von Alkohol an das Anhydrid. Hier wird das an ein tertiäres oder sekundäres Kohlenstoffatom gebundene Carboxyl leichter verestert als das an einem quaternären Kohlenstoffatom befindliche Carboxyl."

Ferner: „Bei halbseitiger Verseifung der neutralen Dialkylester aber wird das an einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom befindliche Carboxyl leichter verseift als das Carboxyl, das am quaternären Kohlenstoffatom sitzt."

Es ist zu bemerken, daß zu einer weiteren Charakterisierung aller dieser Beziehungen auch die Kenntnis der Affinitätskonstanten der beiden isomeren Estersäuren erwünscht wäre. Deshalb hätte ich gerne die Untersuchung der Leitfähigkeiten der Estersäuren und ferner die Bestimmung ihrer Verseifungsgeschwindigkeiten selbst ausgeführt, aber Mangel an Zeit veranlaßte mich, das schon bereit gestellte Material Herrn Assistenten cand. chem. Horn zu übergeben, der eine ganze Reihe solcher Estersäuren in dieser Richtung untersuchen wird.

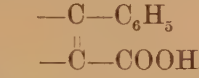
[1]) Ber. 30, 2653.
[2]) l. c. 2654.

Endlich sei kurz erwähnt, daß die beiden Estersäuren, die sich von der Iso-itaconsäure ableiten, mit konzentrierter Schwefelsäure ebenso wie diese eine intensive Violettfärbung geben; aber während diese Reaktion bei der a-Estersäure sofort eintritt, erfolgt sie bei der b-Estersäure erst nach 5—7 Sekunden. Dieser auffallende Unterschied hängt mit der Konstitution zusammen, wie ein Blick auf die Formeln lehrt.



a-Estersäure. b-Estersäure.

Bei der a-Estersäure ist die Gruppe



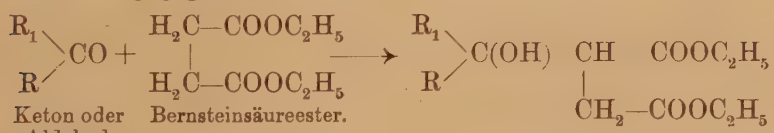
die bei der Dicarbonsäure die Vorbedingung für das Eintreten der Indonisierung ist, völlig vorhanden, sodaß der Bildung des farbigen Zwischenproduktes[1]) nichts im Wege steht, daher sofortiges Auftreten der Färbung. Bei der b-Estersäure hingegen muß die Schwefelsäure erst die Carboxäthylgruppe verseifen, bevor eine weitere Reaktion eintreten kann, daher die Verzögerung der Farbreaktion.

Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Estersäuren ist ein einwandfreier Beweis für ihre Konstitution. Selbstverständlich ist mit diesen Ausführungen bereits auch die Erklärung für das verzögerte Eintreten der Farbreaktion bei dem Iso-itaconsäure-diäthylester[2]) gegeben.

Nach der eingehenden Untersuchung der isomeren Säuren und ihrer Derivate möchte ich zur Besprechung der Frage übergehen, wie sich der

Reaktionsverlauf bei der Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester durch Natriumäthylat

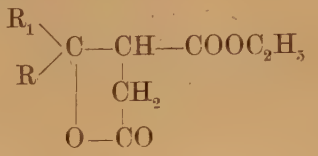
am besten erklären läßt. Stobbe[3]) hat für die von ihm gefundene neue Synthese ungesättigter Dicarbonsäuren folgende allgemeine Formulierung gegeben:



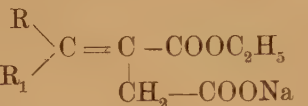
Keton oder Aldehyd. Bernsteinsäureester.

[1]) Vergl. Seite 12ff.
[2]) Vergl. Seite 27.
[3]) Ann. 282, 284.

Der so entstandene Oxydicarbonsäureester wird entweder direkt oder nach Übergang in einen Lactonsäureester

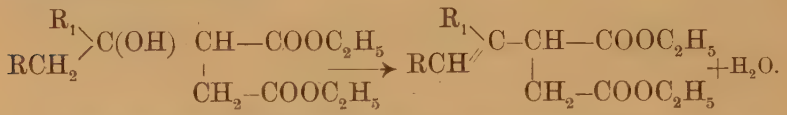


unter dem Einfluß des Natriumäthylats in das Natriumsalz einer Estersäure



verwandelt.

Die Entstehung der Brenzweinsäuren erklärt Stobbe[1]) durch Annahme einer Wasserabspaltung zwischen γ,δ-Stellung bei dem Oxydicarbonsäureester



Da mit 2 Mol. Natriumäthylat gearbeitet wird, so ergeben sich je nach der Geschwindigkeit der partiellen oder totalen Verseifung der betreffenden Ester estersaure und dicarbonsaure Natriumsalze.

Stobbe hat seiner Auffassung, speziell betreffs der Entstehung der substituierten Itaconsäuren, die Tatsache zu Grunde gelegt, daß bei der Kondensation von Benzophenon[2]) mit Bernsteinsäureester als primäres Hauptprodukt das diphenyl-itacon-b-estersaure Natrium entsteht. Dagegen stand der allgemeinen Gültigkeit seiner Erklärung entgegen, daß bisher bei der Anwendung von Acetophenon nur gelegentlich einmal etwas der zu erwartenden Estersäure[3]) gefunden wurde.

Durch meine Untersuchung über den Verlauf der Kondensation mit Acetophenon ist nun bewiesen worden, daß auch hier zunächst unter Mitwirkung eines Mol. Natriumäthylat das Natriumsalz einer substituierten Itacon-b-estersäure entsteht.

Dadurch ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Formulierung, die Stobbe für den Reaktionsverlauf aufgestellt hat, allgemeine Geltung besitzt.

Im Anschluß hieran möchte ich die Reaktion, die zur Entstehung der neutralen Itaconsäuresalze führt, in zwei Phasen zer-

[1]) Ann. 308, 86.
[2]) Ann. 282, 318; 308, 85,
[3]) Ann. 308, 140.

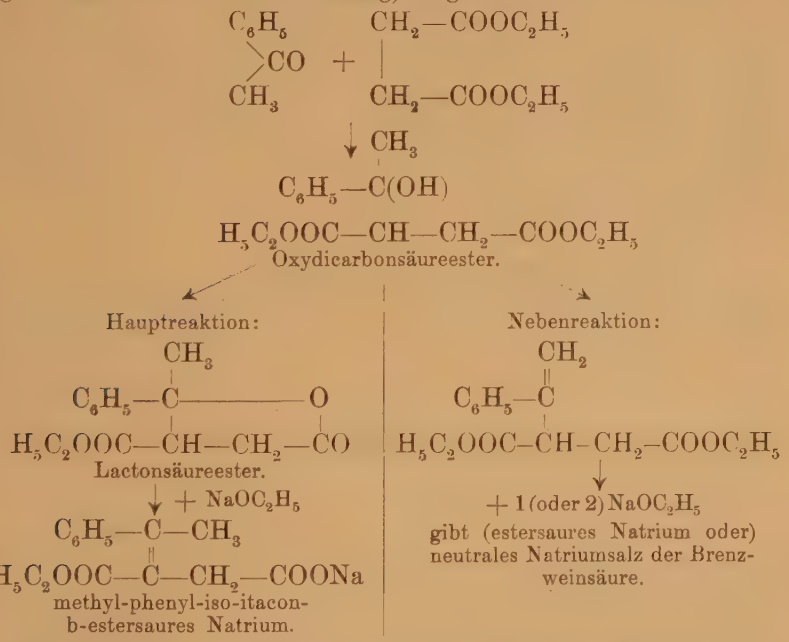
legen: die erste führt unter Mitwirkung eines Mol. Natriumäthylat zu einem itacon-b-estersauren Natrium; in der zweiten Phase führt das zweite vorhandene Mol. Natriumäthylat das estersaure Natrium in das neutrale dicarbonsaure Salz über.

In dem speziellen Fall der Kondensation mit Acetophenon ergibt sich dann unter Berücksichtigung von verschiedenen Nebenreaktionen folgende Einteilung:

I. Phase. Hauptreaktion: Bildung des methyl-phenyl-iso-itacon-b-estersauren Natriums;
Nebenreaktion: Bildung von Brenzweinsäurederivaten;

II. Phase. Hauptreaktion: Bildung des methyl-phenyl-itaconsauren Natriums;
1. Nebenreaktion: Bildung des methyl-phenyl-iso-itaconsauren Natriums;
2. Nebenreaktion: Umlagerung der vorhandenen Brenzweinsäurederivate in die itaconsauren Natriumsalze.

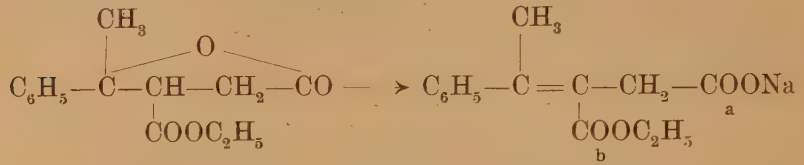
Ich formuliere nun zunächst die I. Phase der Reaktion (ganz nach Stobbes Auffassung) folgendermaßen:



Für diese beiden Reaktionen gelten Stobbes oben wiedergegebene allgemeine Ausführungen. Die Annahme, daß sich intermediär ein Lactonsäureester bildet, wurde bereits von Stobbe[1])

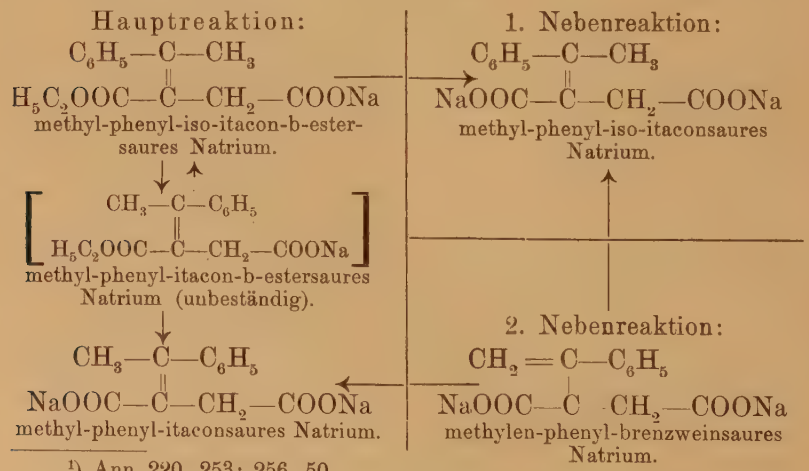
[1]) Ann. 282, 285.

durch den Hinweis auf zahlreiche ähnliche, von Fittig[1]) beobachtete Vorgänge und weiterhin damit[2]) begründet, daß die Formeln der b-Estersäuren mit dieser Lactonsäureesterbildung in beste Übereinstimmung zu bringen sind, denn gerade das a-Carboxyl, das zum Lactonring nötig war, ist bei ihnen verseift:



Der Umstand, daß in unserem speziellen Falle gerade die b-Estersäure der Isoform entsteht, ist nun zwanglos damit zu erklären, daß bei Aufspaltung des Lactonringes die labilere, die endotherme Iso-Modifikation entsteht, wie dies so häufig beobachtet wird, wenn die Möglichkeit zur Bildung zweier geometrischen Isomeren gegeben ist, und was ja dem bekannten Gesetz der Reaktionsstufen entspricht.[3])

Die II. Phase der Reaktion bildet die Einwirkung des noch vorhandenen zweiten Mol. Natriumäthylat auf das iso-itacon-b-estersaure Natrium. Hier ist zunächst eine Hauptreaktion und eine Nebenreaktion zu unterscheiden, die sich beide an dem methyl-phenyl-iso-itacon-b-estersauren Natrium vollziehen; die zweite Nebenreaktion erfolgt an dem ebenfalls in der Reaktionsmasse vorhandenen brenzweinsauren Natrium. Ich gebe sofort die Formulierung der drei Reaktionen:

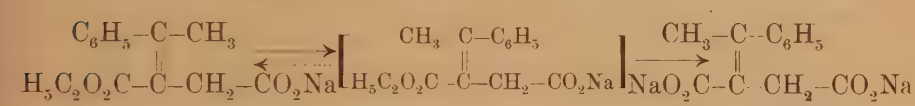


[1]) Ann. 220, 253; 256, 50.

[2]) Ann. 308, 86.

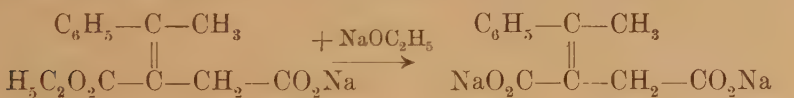
[3]) Siehe Thomsen, Thermochemische Untersuchungen; ferner Ostwald, an vielen Orten z. B. Lehrbuch der allgem. Chemie II, S. 108, Grundlinien der anorgan. Chemie, S. 215.

Die Hauptreaktion: Das iso-itacon-b-estersaure Natrium, das in Alkohol und Äther löslich ist, hat nach den vorangehenden Ausführungen[1]) die Tendenz, zum Teil in das stereoisomere itacon-b-estersaure Natrium überzugehen.[2]) Weil nun aber, wie wir wissen,[3]) die Itacon-b-estersäure bei Gegenwart von Alkali ganz unbeständig ist, so wird ihr Natriumsalz sofort durch das zweite vorhandene Mol. Natriumäthylat weiter verseift. Das entstandene neutrale Natriumsalz der Itaconsäure ist in Alkohol und Äther ganz unlöslich und fällt aus. Da auf diese Weise das itacon-b-estersaure Natrium immer wieder sofort entfernt wird, lagern sich immer wieder neue Mengen iso-itacon-b-estersauren Natriums in das Isomere um und nach einiger Zeit ist die größte Menge des iso-itacon-b-estersauren Natriums in das neutrale itaconsaure Natrium verwandelt.

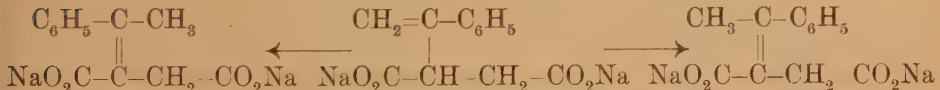


Iso-estersaures Natrium in Lösung. | Estersaures Natrium (unbeständig) in Lösung. | Itaconsaures Natrium, unlöslich, fällt aus.

Die 1. Nebenreaktion: Das iso-itacon-b-estersaure Natrium wird andererseits auch zum kleinen Teil direkt verseift zu dem gleichfalls unlöslichen neutralen isosauren Salze, das ja stets in geringer Menge unter den Reaktionsprodukten aufgefunden wird.[4])



Die 2. Nebenreaktion: Hier dürfte das vorhandene brenzweinsaure Natrium sich zum kleinen Teil in die beiden itaconsauren Natriumsalze umlagern. Eine reziproke Bildung von brenzweinsaurem Natrium aus den itaconsauren Salzen aber ist wohl nur in sehr geringem Maße anzunehmen.[5])



Es kommt nun darauf an, zu zeigen, ob nicht auch eine andere Erklärung für die merkwürdige Tatsache möglich ist,

---

[1]) Siehe die Ausführungen über die Umlagerungsfähigkeit der Stereoisomeren. Seite 17—26.
[2]) Bildung eines Gleichgewichtszustandes.
[3]) Siehe Seite 33—35.
[4]) S. Seite 15.
[5]) S. Seite 23—26.

daß von der primär entstehenden Verbindung vom Iso-itaconsäuretypus am Schlusse der Reaktion fast nichts mehr vorhanden ist, daß also dann nur eine Verbindung des Itaconsäuretypus vorliegt.

1. Möglichkeit: Man könnte annehmen, daß das iso-itaconestersaure Salz direkt zum neutralen isosauren Natrium verseift wird und daß dieses dann unter dem Einfluß des etwa noch vorhandenen Natriumäthylates in das stabilere itaconsaure Natrium umgelagert wird.

Gegengrund: Durch die Versuche[1]) mit dem reinen neutralen Natriumsalze der Isosäure ist bewiesen worden, daß dieses selbst gegen großen Überschuß von Natriumäthylat fast völlig stabil ist.

2. Möglichkeit: Es wäre vielleicht anzunehmen, daß das iso-itacon-b-estersaure Natrium außerordentlich leicht durch Natriumäthylat in sein Isomeres übergeht,[2]) das dann weiter verseift wird.

Gegengrund: Sollte sich das iso-estersaure Natrium wirklich so leicht durch Einwirkung von Natriumäthylat umlagern lassen, so müßte bei Anwendung von viel Natriumäthylat, wenn nicht alles iso-estersaure Natrium, so doch ein großer Teil desselben umgelagert und in itaconsaures Natrium verwandelt werden, aber gerade in diesem Falle bleibt der Isosäuretypus völlig erhalten.[3])

Man ist daher mit der Erklärung der Vorgänge auf die von mir aufgestellte Hypothese angewiesen. Wenn sich die Umlagerung wirklich in der von mir angenommenen Art und Weise vollzieht, so muß sich eine Art Gegenprobe dadurch machen lassen, daß man durch die Vermehrung des Alkalis die 1. Nebenreaktion der II. Phase verstärken kann, es muß dann mehr isosaures Natriumsalz gefunden werden. Dies ist in der Tat der Fall. Zwei Versuche mit reinem iso-estersauren Natrium, die bereits bei Besprechung der Estersäuren angegeben wurden,[3]) seien hier noch einmal zusammengestellt, da sie diese Tatsache trefflich illustrieren:

Methyl-phenyl-iso-itacon-estersaures Natrium gibt (in alkoholischer Lösung)

+ 1 Mol. Natriumäthylat ⟶ nur methyl-phenyl-itaconsaures Natrium.

+ 20 Mol. Natriumäthylat ⟶ nur methyl-phenyl-iso-itaconsaures Natrium.

Man hat es also in der Hand, durch Änderung der Natriumäthylatmenge nur die eine der beiden Reaktionen in Wirkung treten zu lassen, also auch bei der Kondensationsreaktion entweder itaconsaures Natrium oder iso-itaconsaures Natrium zu erhalten.

[1]) S. Seite 24.

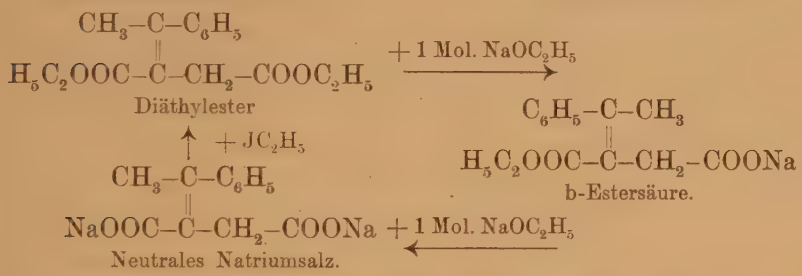
[2]) Also ohne Annahme eines Gleichgewichtszustandes.

[3]) S. Seite 32. Es ist auch nicht einzusehen, warum die Isoform, die bei der Dicarbonsäure so stabil ist, bei der Estersäure unbeständiger sein sollte.

Es sei mir noch gestattet, anhangsweise zwei Tatsachen aus den vorhergehenden Abschnitten anzuführen:

1. Bei Behandlung des Itaconsäurediäthylesters mit 1 Mol. Natriumäthylat entsteht, soweit Verseifung eintritt, nur iso-itacon-b-estersaures Natrium.[1])
2. Beim Erhitzen von iso-itacon-b-estersaurem Natrium mit 1 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entsteht fast nur das itaconsaure Natrium.[2])

Es läßt sich darauf ein geschlossener Kreis von Übergängen der Derivate der zwei Isomeren ineinander aufbauen, der in Formeln kurz geschildert sei:



Durch Behandeln von Itaconsäurediäthylester mit 1 Mol. Natriumäthylat erhält man das iso-itacon-b-estersaure Natrium, aus dem sich durch Erhitzen mit 1 Mol. Natriumäthylat das itaconsaure Natrium bildet, das durch Behandeln mit Jodäthyl (event. auf dem Weg über das Silbersalz) sich wieder in den Itaconsäurediäthylester überführen läßt.

Eine Schwierigkeit in der Darstellung von früher so mühsam zu beschaffenden Isosäurederivaten besteht also nicht mehr.

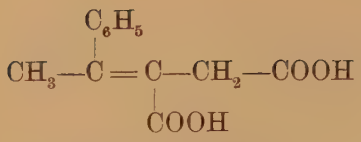
Ein Beitrag zur Kenntnis der Bromierungsprodukte der isomeren Säuren. (Anhang.)

Die Bromierungsprodukte der drei Säuren sind von Stobbe bereits eingehend studiert worden.

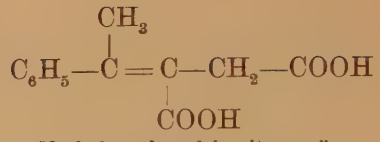
Die beiden Itaconsäuren[3]) addieren in wässeriger Lösung zwei Atome Brom, spalten sofort 1 Mol. Bromwasserstoff ab und bilden zwei stereoisomere Brom-paraconsäuren, die durch Kochen mit Wasser nochmals Bromwasserstoff abspalten und ein und dieselbe bromfreie Aconsäure geben:

---

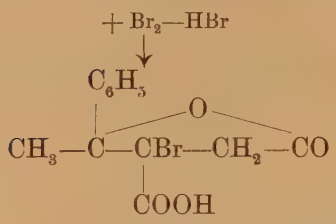
[1]) S. Seite 33.
[2]) S. Seite 32.
[3]) Ann. 282, 292 ff.; 308, 74 ff.



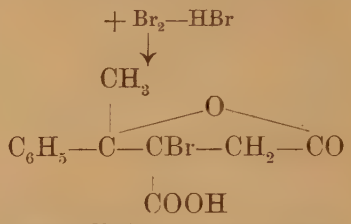
γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure, Smp. 171—172°.



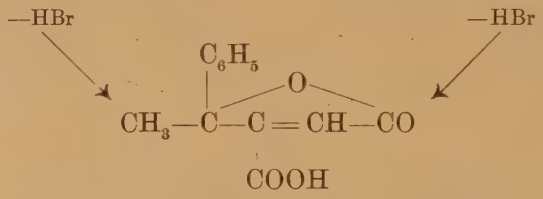
γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure, Smp. 182—184°.



cis-γ-Methyl-γ-phenyl-β-brom-paraconsäure, Zersp. 161—162°.

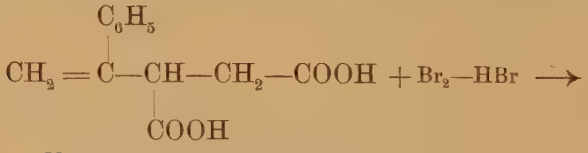


trans-γ-Methyl-γ-phenyl-β-brom-paraconsäure, Smp. 129°.

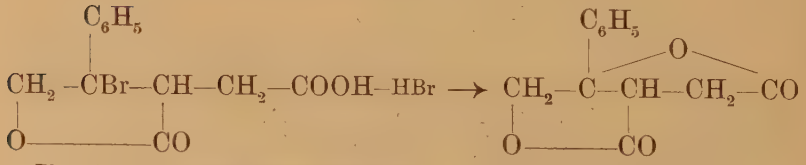


γ-Methyl-γ-phenyl-aconsäure, Smp. 178—179°.

Die Brenzweinsäure[1]) addiert ebenfalls Brom, spaltet sofort Bromwasserstoff ab und bildet eine Brom-butyrolacton-essigsäure, aus der beim Kochen mit Wasser ein bromfreies Dilacton entsteht:



γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure, Smp. 152—154°.



β-Phenyl-β-brom-butyrolacton-essigsäure, Smp. 177°.

Lacton der β-Phenyl-β-brom-butyrolacton-essigsäure, Smp. 144°.

[1]) Ann. 308, 82 ff.

Während die Brenzweinsäure in absoluter Chloroformlösung Brom leicht addiert, tun dies die Itaconsäuren, wenigstens bei diffusem Tageslicht, gar nicht oder nur sehr langsam.

Als ich aber zu den Lösungen der beiden Itaconsäuren in absolutem Chloroform die 2 Atomen entsprechende Menge Brom im direkten Sonnenlicht zugab, verschwand die Bromfärbung nach sehr kurzer Zeit unter gleichzeitigem Auftreten von Bromwasserstoff.

Die Methyl-phenyl-iso-itaconsäure wurde jedoch zum größten Teil unverändert zurückgewonnen, es konnte daneben nur eine sehr kleine Menge eines bräunlichen Harzes erhalten werden. Da die Isosäure in Chloroform nur schwer löslich ist, war nur entsprechend wenig Brom in viel Lösungsmittel vorhanden, sodaß wohl das meiste Brom von Chloroform selbst absorbiert worden war.

Anders verhielt es sich bei der Methyl-phenyl-itaconsäure. Hier wurde eine wohlcharakterisierte, gut kristallisierende, bromhaltige Säure $C_{12}H_{11}O_4Br$ gefunden, die bei 165° schmolz und also den beiden Brom-paraconsäuren (Smp. 161—162° und 129°) und der Phenyl-brom-butyrolacton-essigsäure (Smp. 177°) isomer ist.

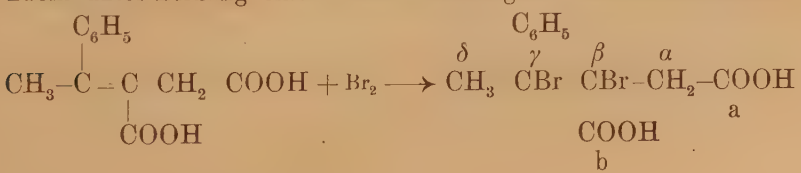
Ebenso wie die beiden Brom-paraconsäuren liefert auch die von mir erhaltene neue bromhaltige Säure beim Kochen mit Wasser eine ungesättigte, bromfreie, einbasische Lactonsäure $C_{12}H_{10}O_4$ vom Smp. 107—108°, welche also isomer ist der Aconsäure und dem Dilacton.

Von der bekannten Aconsäure unterscheidet sie sich sehr wesentlich durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt und besonders durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Während die Aconsäure glatt unter Bildung von Acetophenon zerfällt, liefert die Oxydation der neuen Lactonsäure keine Spur von Acetophenon, wohl aber reichliche Mengen Oxalsäure.

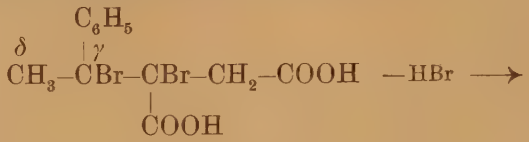
Sie kann also nicht mehr zur Reihe der Itaconsäurederivate gehören, welche alle bei der Oxydation Acetophenon liefern, sondern sie muß ein Derivat der Brenzweinsäure sein, deren Derivate sich nicht mehr zu Acetophenon (neben anderen Spaltungsprodukten) oxydieren lassen.

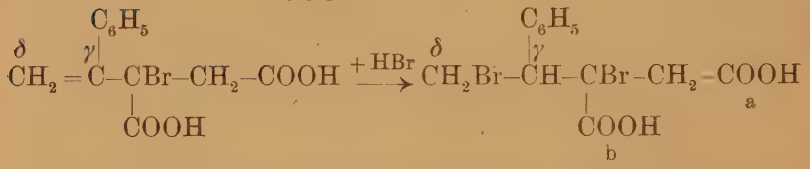
Die folgenden Formeln dürften die Bildung der beiden neuen Formen am besten veranschaulichen.

Die Methyl-phenyl-itaconsäure addiert zunächst zwei Atome Brom unter Bildung einer nicht beständigen Dibrom-itaconsäure:

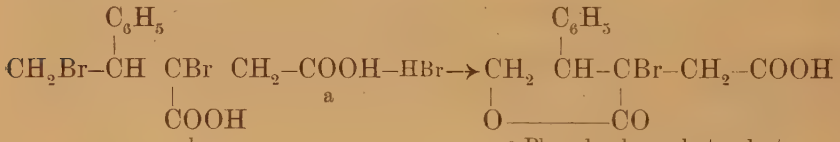


Während in wässeriger Lösung dieses Dibromprodukt Bromwasserstoff aus a-Carboxyl und γ-Kohlenstoff abspaltet,[1]) erfolgt hier Bromwasserstoffbildung zwischen γ- und δ-Kohlenstoffatom unter Bildung einer γ, δ-ungesättigten Verbindung, an die sich der gebildete Bromwasserstoff wieder anlagert, wobei jedoch das Brom an das δ-Kohlenstoffatom tritt:



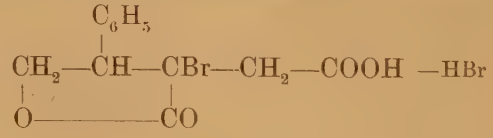


Aus dem entstandenen Dibromprodukt spaltet sich wieder Bromwasserstoff ab unter Bildung eines Lactonringes durch das b-Carboxyl

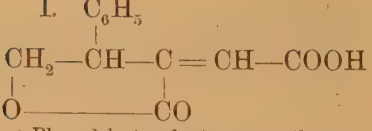


β-Phenyl-α-brom-butyrolacton-α-essigsäure.

Das so entstandene Bromprodukt ist isoliert worden. Es spaltet beim Kochen mit Wasser nochmals Bromwasserstoff ab. Dies kann in zweifacher Weise geschehen:

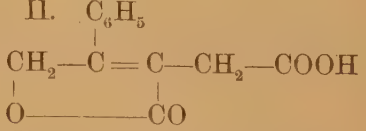


entweder



β-Phenyl-butyrolacton-α-methencarbonsäure.

oder



[β-Phenyl-crotonlacton-essigsäure.]

[1]) S. Seite 44.

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln läßt sich dadurch treffen, daß eine Säure von der Formel II sich leicht in ein Dilacton verwandeln lassen muß, während bei Formel I dies ausgeschlossen erscheint. Da ich bei Einwirkung lactonisierender Mittel die Säure unverändert wiedergewann, muß die entstandene Säure die Formel I besitzen. Damit steht auch die Bildung von viel Oxalsäure bei der Oxydation in Einklang, während Formel II die Entstehung von Malonsäure hätte erwarten lassen, die nicht gefunden wurde.

Bemerkenswert ist es, daß bei der Bromierung der Itaconsäure im Gegensatz zur Isosäure nichts vom Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen wurde. Es besteht also ein großer Unterschied im Bromadditionsvermögen der beiden stereoisomeren Verbindungen. Ein Erklärungsversuch, etwa an Hand der verschiedenen Valenztheorien, würde hier zu weit führen, aber vielleicht interessante Ergebnisse liefern.[1])

Die Entstehung so verschieden konstituierter Verbindungen aus ein und demselben Körper durch Bromierung unter wechselnden Bedingungen zeigt, wie selbst bei einer so einfachen Reaktion, wie es doch die Addition von Brom an eine Kohlenstoffdoppelbindung ist, eine Änderung der Versuchsbedingungen eine weitgehende Wirkung ausüben kann.

Fittig[2]) hat durch seine Untersuchungen über die Einwirkung von Alkali auf Doppelbindungen dargetan, daß zu Konstitutionsbestimmungen von ungesättigten Verbindungen die bei der Alkalieinwirkung erhaltenen Resultate nur mit Vorsicht benützt werden dürfen.

Die in diesem Abschnitt beschriebene Reaktion ergibt, daß selbst bei Bromierung einer ungesättigten Verbindung das erhaltene Resultat zu Trugschlüssen führen kann, denn wenn hier auch keine direkte Verschiebung der Doppelbindung erfolgt, so wird doch aus einer β,γ-ungesättigten Säure ein Derivat einer γ,δ-ungesättigten Säure erhalten.

Es gibt übrigens einen einzigen Analogiefall für diese außergewöhnliche Bromwasserstoffabspaltung, den Fittig[3]) bei seinen Lactonisierungsversuchen einfach-substituierter Itaconsäuren durch Kochen mit verdünnten Halogenwasserstoffsäuren beobachtete.

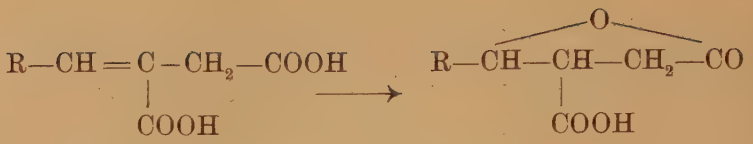
Während die meisten Itaconsäuren die regulären Paraconsäuren liefern,

---

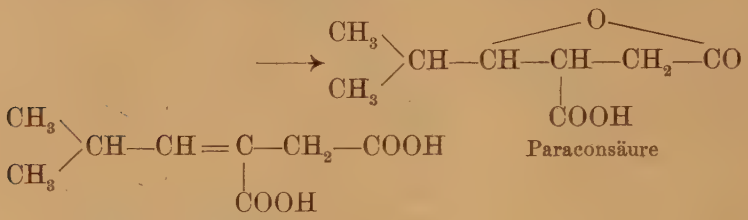
[1]) Hier sei nochmals darauf hingewiesen, daß der ganze Bromierungsvorgang bei Sonnenlicht das Verhalten der Säuren beim Belichten mit etwas Brom zu Umlagerungsversuchen erklärt. S. Seite 18 ff.

[2]) Ann. 282, 47; 304, 117 ff; 305, 1; 330, 305.

[3]) Ann. 304, 125.

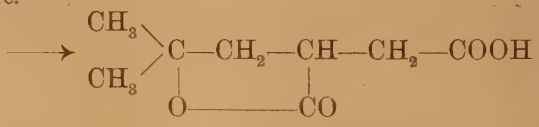


gibt die Isopropyl-itaconsäure, und nur diese allein, bei gleicher Behandlung neben der normalen Paraconsäure in guter Ausbeute eine sogenannte Iso-paraconsäure, die völlig der neuen Brom-lactonsäure aus der Methyl-phenyl-itaconsäure entspricht.



Paraconsäure

Isopropyl-itaconsäure.



Iso-paraconsäure.

Auch hier entsteht also aus einer β,γ-ungesättigten Säure das Derivat einer γ,δ-ungesättigten Säure.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Acetophenon mit Bernsteinsäureester.

Anfangs wurde die Kondensation genau nach dem von Stobbe und Rose beschriebenen Verfahren ausgeführt:

1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester wurden zu einer Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat in Alkohol unter Kühlung gegeben und 8 Tage unter Kühlung gehalten, dann 1 Tag erhitzt und nach Zusatz von Wasser angesäuert.

Um bessere Trennung der entstandenen drei Isomeren zu bewirken und insbesondere die Methyl-phenyl-iso-itaconsäure bequemer zu erhalten, wurde eine große Reihe von Versuchen angestellt, von denen im folgenden nur die erfolgreichen ausführlich beschrieben werden, die vielen, welche keine Resultate ergaben, aber nur kurz erwähnt werden:

1. Das beim Erhitzen des Reaktionsgemisches ausfallende Natriumsalz (fast die theoretische Menge) wurde abfiltriert, mit Alkohol und Äther ausgekocht (Beseitigung brauner Schmieren), in Wasser gelöst, fraktioniert zersetzt und die jeweilig ausgeschiedenen Säuren in Äther aufgenommen. Obwohl dies Verfahren bei mehreren Versuchen mit großen Mengen völlig durchgeführt wurde, ergaben alle erhaltenen, mit Äther isolierten und getrockneten Fraktionen nur ölige Säuregemische, die allmählich teilweise zu Kristallen erstarrten und stets mehrere der isomeren Säuren enthielten. Die zuerst erhaltene Säure blieb in allen Fällen ölig.

Da also dieses Verfahren der fraktionierten Zersetzung keine Trennung der Isomeren herbeiführte, zersetzte ich später die Natriumsalze immer auf einmal und behandelte die zum großen Teil ölig bleibenden Säuremengen dann in verschiedenster Weise, um sie in einheitliche Produkte zu zerlegen.

2. Zirka 100 g solchen Säureöles löste ich in Alkohol und fällte das Natriumsalz in fünf Fraktionen mit alkoholischer

Natronlauge. Nur die erste Fraktion enthielt ein einheitliches Salz der Methyl-phenyl-itaconsäure, alle übrigen Portionen waren Gemische.

3. Auch ein Versuch, die Natriumsalze aus verschieden starkem Alkohol umzukristallisieren, ergab ein negatives Resultat.

4. Desgleichen der Versuch, durch Kochen der öligen Säure mit Anilin Anilide darzustellen, die sich vielleicht durch verschiedene Löslichkeit unterschieden hätten.

5. Ebenso erfolglos war der Versuch, die aus dem Säuregemisch dargestellten Ester durch fraktionierte Destillation zu trennen. Hierbei wurden 50 g Säureöl in das Silbersalz verwandelt und dieses mit Jodäthyl gekocht. Ich erhielt etwa 40 g Estergemisch, das im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Drei Fraktionen, zwischen 190° und 205° bei 20 mm Druck aufgefangen, lieferten nach dem Verseifen mit Barythydrat und Zersetzen der Salze isosäurehaltige Itaconsäure, wie es schon nach dem niedrigeren Siedepunkte des Isoesters zu erwarten war. Die letzte Fraktion über 205° bei 20 mm ergab reine Itaconsäure. Also auch hier keine Aussicht, die Isosäure zu isolieren.

6. Dagegen erhielt ich durch Kochen der öligen Säure mit Barythydrat ein hellgelbes körniges Bariumsalz, das durch Auskochen mit Alkohol von braunen Schmieren gereinigt und dann wiederholt mit Wasser ausgezogen wurde. Ich konnte es so in eine Reihe von Fraktionen zerlegen, die alle beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure kristallinische Säure ergaben. Die löslichen Bariumsalze (im Filtrate des obigen) enthielten, um das Resultat kurz zusammenzufassen, fast nur brenzweinsaures und iso-itaconsaures Barium, während das itaconsaure Salz besonders im unlöslichen Bariumsalz vorhanden war. Doch wird letzteres, wenn in großem Überschuß vorhanden, sich auch auf diese Weise kaum völlig trennen lassen, es empfiehlt sich daher, erst die letzten öligen Restprodukte der Säuregemische dieser Behandlung zu unterwerfen. Der Methode Stobbes, die Säuregemische zu anhydrisieren, die Anhydride fraktioniert zu kristallisieren und wieder in die Säuren zurückzuführen und diese Operationen mehrfach zu wiederholen, mußte ich mich zur endgültigen Reinigung der einzelnen Säuren sehr häufig bedienen, doch habe ich hier keine neuen Beobachtungen zu verzeichnen.

Trotz alledem waren die Ausbeuten an reiner Isosäure immer sehr gering. Erst als ich das ursprüngliche Verfahren der Kondensation von Acetophenon mit dem Bernsteinsäureester abänderte, kam ich zu einer überraschend guten Darstellungsmethode der Isosäure.

Da es sich hier um eine große Zahl von Versuchen handelt

will ich sie zuerst zusammenfassend beschreiben und dann in einer Tabelle ihre Resultate zusammenstellen.

Die bei den Kondensationsversuchen erhaltenen alkoholischen oder ätherischen Reaktionsgemische wurden jedesmal mit viel Wasser klar gelöst, ausgeäthert und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf die abgeschiedenen öligen Säuren in Äther aufgenommen wurden. In jedem Falle wurden diese klaren Lösungen sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet und die durch Abblasen des Äthers im trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreiten, zurückbleibenden Massen untersucht. Es sollte bei den verschiedenen Versuchen der Einfluß studiert werden, den folgende Faktoren auf den Verlauf der Kondensation haben:

1. Das Lösungsmittel (Alkohol oder Äther).
2. Die Menge des angewandten Natriumäthylates (ein oder zwei Mol.).
3. Die Temperatur.
4. Die Versuchsdauer.

Übersicht über die Versuche betr. den Einfluß der Kondensationsweise auf die Bildung der drei isomeren Säuren.

A. Versuche in Alkohol als Lösungsmittel:

Menge des Natriumäthylates.	a) 2 Tage im Eiskochsalzgemisch	b) 9 Tage im Eiskochsalzgemisch	c) 9 Tage im Eiskochsalzgemisch, 1 Tag erwärmt
I. Mit 1 Mol. Natriumäthylat.	1. Der größte Teil des Esters und Ketons wird durch Destillation unverändert zurückgewonnen. Es bleiben neben Bernsteinsäure noch dunkelbraune verharzte Öle von teilweise saurem Charakter zurück.	2. Schlechte Ausbeute an Isoestersäure, daneben unverändertes Ausgangsmaterial.	3. Bildung großer Mengen von bernsteinsaurem Natrium, daneben wird etwas Isosäure gewonnen.
II. Mit 2 Mol. Natriumäthylat.	4. Wie bei Ia bleibt der größte Teil des Ketons und des Esters unverändert. Nach dem Abdestillieren derselben bleibt wieder braunes verharztes Öl zurück, das teilweise Bernsteinsäure enthält.	5. Neben Bernsteinsäure wird hier eine ziemliche Menge Isoestersäure erhalten.	6. Das reichlich entstandene Natriumsalz liefert ein Gemisch von viel Itaconsäure, sehr wenig Isosäure u. etwas erheblicheren Mengen Brenzweinsäure, daneben etwas Bernsteinsäure.

B. Versuche mit Äther als Lösungsmittel.

Menge des Natrium-äthylates.	a) 2 Tage im Eiskochsalz-gemisch	b) 9 Tage im Eiskochsalz-gemisch	c) 9 Tage im Eiskochsalz-gemisch, 1 Tag erwärmt
I. Mit 1 Mol. Natrium-äthylat.	7. Es werden beträchtliche Mengen Isoestersäure, teils als Kristalle, teils in öliger Form beim Ansäuern der Natriumsalze erhalten. Ein Teil des Acetophenons ist unverändert geblieben.	8. Auch hier ist ein wenig Acetophenon unverändert geblieben. Der größte Teil der ausfallenden Säure ist Isoestersäure, daneben wurde eine beträchtliche Menge Itaconsäure erhalten.	9. Die hier ausgefällte ölige Säure erstarrt zum großen Teil zu Kristallen der Isoestersäure. Der ölig bleibende Teil enthält neben dieser Säure auch Itaconsäure.
„	a) „ „ „	b) „ „ „	c) Einige Stunden in Eiskochsalzgemisch, einige Wochen bei Zimmertemperatur.
II. Mit 2 Mol. Natrium-äthylat.	10. Die entstandene ölige hellgelbe Säure erstarrt bald fast völlig zu weißen Kristallen der Isoestersäure.	11. Auch hier erstarrt das erhaltene Öl teilweise zu Isoestersäure, teilweise bleibt es ölig und gibt beim Aufarbeiten meist Itaconsäure neben wenig Isosäure.	12. Das reichlich entstandene Natriumsalz liefert, in schlechter Gesamtausbeute, viel Itaconsäure, etwas Brenzweinsäure und Spuren von Isosäure.

Die theoretischen Schlußfolgerungen sind bereits im ersten Teil dieser Arbeit gezogen, hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß in alkoholischer Lösung die Reaktion erst durch Kochen einigermaßen vollständig verläuft, daß sie mit festem Äthylat, das in Äther suspendiert ist, viel leichter erfolgt.

Zwei der Versuche sind der Literatur entnommen. Es sind die nach den bisherigen Methoden in Alkohol und Äther von Stobbe[1]) ausgeführten und beschriebenen Kondensationen 6 und 12. Erstere war die auch von mir anfangs häufig benützte Methode.

Es sei noch kurz der Verlauf einer Kondensation zur Gewinnung der Isosäure resp. ihres Monoesters geschildert, wie sie nach den gewonnenen Erfahrungen ausgeführt wurde.

Zu einer in Eiskochsalzgemisch gekühlten Suspension von 94 g Natriumäthylat in absolutem Äther ließ ich ganz langsam ein Gemisch von 83 g Acetophenon und 120 g Bernsteinsäureester zufließen. Nach fünftägigem Verweilen des zu einer hellbraunen breiigen Masse erstarrten Reaktionsgemisches im Eiskochsalzgemisch wurde Wasser bis zur klaren Lösung zugegeben und die alkalische Lösung ausgeäthert. Es wurden ca. 11 g der Ausgangsprodukte unverändert zurückerhalten (= ca. $5^1/_2$ %). Die

[1]) Ann. 282, 280 und 308, 114.

Lösung wurde hierauf mit Säure zersetzt und das ausfallende Öl mit Äther isoliert. Es erstarrte zum Teil zu schönen Kristallen der Iso-itacon-b-estersäure. Die ölig bleibende Säureportion wurde durch Behandeln mit überschüssigem Barythydrat in wässeriger Lösung und Zersetzen der getrennten Baryumsalze in kleinere Mengen Isosäure und eine beträchtliche Menge Itaconsäure zerlegt.

Die Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure zur Erkennung der beiden stereoisomeren Itaconsäuren und ihrer Derivate.

Diese Reaktionen wurden in der Weise vorgenommen, daß man in ein Glührörchen ein paar Körnchen der zu untersuchenden Substanz tat und ein oder zwei Tropfen Schwefelsäure zufügte; oder man breitete ein paar Kriställchen, eventuell in Pulverform, auf einem Stück Tonteller aus und betupfte sie mit dem Reagenz. Im letzten Falle konnte man dann auf dem weißen Untergrund die geringsten Spuren einer Violettfärbung erkennen. Lagen beispielsweise Gemische von Itaconsäure und Isosäure vor, so sah man deutlich, daß die einen Partikelchen violette, die anderen gelbe Färbung gaben. Man konnte sogar das jeweilige Mengenverhältnis der beiden Teile schätzen. Selbst bei ziemlich geringen Mengen von Isoderivat ist die Färbung schon außerordentlich intensiv.

Die Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Schwefelsäurereaktionen.

1. Die Dicarbonsäuren:

	Anfangsreaktion	nach kurzer Zeit	längere Zeit mit konz. H_2SO_4 aufbewahrt
a) γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure	schwach zitronengelb	wird bräunlich	tief dunkelblau, dann braun
b) γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure	intensiv violett	verschwindet bald, dann hellgelb	rötlich violett
c) γ-Methylen-γ-phenyl-brenzweinsäure	farblos	—	dunkelgrün, dann braun

In Gemischen tritt die Violettfärbung leicht am stärksten hervor.

2. Die Anhydride:

	Anfangsreaktion	nach kurzer Zeit
a) γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure-anhydrid	schwach zitronengelb	wird bräunlich
b) γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäureanhydrid	intensiv violett	verschwindet bald, dann hellgelb

3. Die (Barium- und Natrium-)Salze:

a) der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure	schwach zitronengelb
b) der γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure	nach einigen Sekunden intensiv violett

4. Die Neutralester:

a) der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure	schwach zitronengelb
b) der γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure	zuerst farblos, nach einigen Sekunden dunkelviolett

Ein Gemisch der beiden Ester zeigte ebenfalls nach kurzer Zeit Violettfärbung.

5. Die Estersäuren:

a) der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure	die a-Estersäure	keine Färbung
b) der γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure	die a-Estersäure	sofort intensiv violett
c) „ „ „ „ „	die b-Estersäure	zuerst farblos, nach 5—6 Sekunden stark violett

6. Einige andere Derivate:

a) der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure	Alle bei Bromierung erhaltenen Bromlactonsäuren und ungesättigten Säuren.	keine Färbung
b) der γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure	desgl.	keine Färbung

Untersuchung über das Verhalten der Isomeren und ihrer Derivate gegen umlagernde Einflüsse.

Versuche, die Isomeren umzulagern:

I. Durch Einwirkung von Licht mit Kontaktsubstanzen.

A. Die freien Säuren.

I. Methyl-phenyl-itaconsäure.

1. Mit Jod.

Bereits 5 mal von Rose ausgeführt, der keine Umlagerung feststellen konnte. Nochmals wiederholt: 1 g Itaconsäure in absolutem Chloroform gelöst, mit Jod, 2% der angewandten Säure, versetzt, 6 Wochen (im Winter) belichtet. Ausscheidung von reiner Itaconsäure in kugelförmigen Kristallaggregaten. Die

II. Methyl-phenyl-iso-itaconsäure.

1. Mit Jod.

0,1 g Isosäure + 2% Jod in viel Chloroform gelöst, im Hochsommer 2 Wochen belichtet. Aufarbeitung wie bei 1. Ergebnis: Die hier isolierte Säure schmilzt roh bei 158—168°, gereinigt bei ca. 170° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure nur ganz schwache Violettfärbung. Auch nach der Ein-

Lösung mit Natriumthiosulfat von Jod befreit, abgeblasen, liefert weißes Kristallpulver (Smp. 160°), das mit konzentr. Schwefelsäure schwache Violettfärbung gibt (Isosäure).

Also sehr schwache Umlagerung.

2. Mit Brom.

2 g Säure in wenig absolutem Äther gelöst, mit gleicher Menge Chloroform versetzt und dann im vollsten Sonnenlicht mit 4 Tropfen einer 20%igen Brom-Chloroformlösung gemischt. Die durch das Brom bewirkte Gelbfärbung verschwand sofort. Keinerlei Kristallausscheidung. Nach sechstägiger Belichtung (bei starkem Sonnenschein) wird das Lösungsmittel abgeblasen. Die hinterbleibenden schneeweißen Kristalle schmelzen bei 168—170°, geben aber mit Schwefelsäure eine Spur Violettfärbung. Daher Darstellung des Anhydrids mit Acetylchlorid und fraktionierte Kristallisation. Erste große und zweite kleinere Fraktion gibt Smp. 114°, kein Violett mit H_2SO_4, dritte kleine Fraktion Spur von Violettfärbung. Vierte kleine letzte Fraktion (Smp. 124°) gibt Violettfärbung.

Also kleine Umlagerung in Isosäure.

wirkung von Acetylchlorid ließen sich bei den erhaltenen Anhydriden nur ganz geringe Mengen Isoanhydrid noch nachweisen.

Also fast völlige Umlagerung.

2. Mit Brom.

0,1 g Isosäure in gleicher Weise in Äther und Chloroform gelöst und mit Brom im Sonnenschein versetzt. Nach 6 tägiger Belichtung Verarbeitung wie bei I.

Ergebnis: Kristalle vom Smp. roh 173–175°, nach Umkristallisieren 177–178° und starke Violettfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Beim Anhydrisieren entsteht eine große Menge Anhydrid-Kristalle der Isosäure vom Smp. 135°, daneben aber etwas Öl, das keinerlei Färbung mit Schwefelsäure gibt.

Also keine Umlagerung.

Diese Belichtungen wurden ausführlicher beschrieben, um zu zeigen, wie die entstandenen Umlagerungsprodukte nachgewiesen wurden, wobei selbstverständlich alle Mutterlaugen bis auf den kleinsten Rest aufgearbeitet werden mußten. Die weiteren Versuche werden nun viel kürzer besprochen, um Weitschweifigkeiten zu vermeiden.

B. Die Anhydride:

I. der Methyl-phenyl-itaconsäure.

1. Mit Jod.

0,2 g Anhydrid wird 20 Tage in starkem Sonnenlicht belichtet, ergibt im wesentlichen das unveränderte Anhydrid (Smp. 112°), das aber mit konzentrierter Schwefelsäure ziemlich starke Violettfärbung gibt. Also etwas Isosäure entstanden.

2. Mit Brom.

1 g Anhydrid wird wie beim Versuch A_1 mit Brom belichtet (5 Tage lang). Es bleibt das Anhydrid im wesentlichen unverändert, nur eine ganz schwache Farbreaktion bei den letzten Resten deutet Isosäure an.

Also eine minimale Umlagerung.

II. der Methyl-phenyl-iso-itaconsäure.

1. Mit Jod.

Gleiche Mengen wie beim Parallelversuch und gleiche Behandlung. Resultat: Es kann nur noch das Anhydrid der Methyl-phenyl-itaconsäure (Smp. 112°) isoliert werden, das ungereinigt nicht sehr starke Violettfärbung zeigt.

Also fast völlige Umlagerung.

2. Mit Brom.

0,2 g Isoanhydrid wie bei A_1 mit Brom belichtet (5 Tage lang). Hier wird fast nur das Anhydrid der Methyl-phenyl-itaconsäure (Smp. 112°) gewonnen, nur eine nicht sehr starke Farbreaktion der ungereinigten Kristalle deutet noch Gegenwart von etwas Isosäure an.

Also sehr starke Umlagerung.

C. Die Diäthylester:

I. der Methyl-phenyl-itaconsäure.

Mit Jod.

0,75 g Ester werden mit 2% Jod in Chloroform 3 Monate belichtet (über die Sommerferien). Dann wird mit Barythydrat verseift; die Baryumsalze werden zersetzt und liefern teils kristallinische Itaconsäure, teils Öle, die, anhydrisiert, Itaconsäureanhydridkristalle geben, wobei durch eine Spur Violettfärbung bei der letzten Kristallisationsfraktion Anwesenheit von etwas Isoanhydrid nachgewiesen werden kann.

Also sehr geringe Umlagerung.

II. der Methyl-phenyl-iso-itaconsäure.

Mit Jod.

0,5 g Isoester in gleicher Weise gleichlang belichtet, gibt beim Verseifen unscharf bei 163–167° schmelzende Säure, diese ein unscharf bei 130° schmelzendes Anhydrid, das mit konzentrierter Schwefelsäure noch sehr stark violett färbt, also ein Gemisch, aber besonders Isosäure.

Eine kleine Umlagerung.

III. Die Methylen-phenyl-brenzweinsäure mit Jod.

(Anhang.)

0,5 g reine Methylen-phenyl-brenzweinsäure, die mit konzentrierter Schwefelsäure kein Violett gibt, in Chloroform und Äther gelöst, mit Jod 2 Wochen belichtet, dann wie sonst verarbeitet, gibt weißes Kristallpulver, das roh bei ca. 135° schmilzt und keinerlei Violettfärbung gibt, nach Reinigen: unveränderte Brenzweinsäure. Also keine Umlagerung.

Es sei hier betont, daß die zu den Versuchen verwandten Säuren stets vorher auf Reinheit geprüft wurden, und als Lösungsmittel nur (zweimal über Natrium) getrocknetes und dann destilliertes Chloroform und absoluter Äther verwendet wurden. Belichtet wurde in kleinen oder größeren Glasröhren mit paraffinierten Korken oder (bei Brom) in kleinen Standgläsern mit eingeschliffenem Glasstopfen.

II. Durch Einwirkung von Wärme.

A. Umlagerungsversuche durch Erwärmen der festen Säuren und ihrer Lösungen in Wasser und Naphtalin.

a) Durch Erhitzen der wässerigen Lösung.

I. Methyl-phenyl-itaconsäure.

2 g Itaconsäure werden mit ziemlich viel Wasser erhitzt. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, läßt man erkalten, es kristallisiert der größte Teil der Säure in schönen Kristallen aus, den Rest erhält man beim Eindampfen der Mutterlauge. — Obwohl derartige Versuche beim Umkristallisieren der Säure häufig vorgenommen wurden, konnte niemals die Bildung auch nur einer Spur des Isomeren beobachtet werden. Also keine Umlagerung.

II. Methyl-phenyl-iso-itaconsäure.

0,2 g Isosäure wird mehrere Stunden am Rückflußkühler mit Wasser gekocht. Die übersättigte Lösung scheidet erst nach einem Tag reine Isosäurekristalle aus (Smp. 180—181°). Beim Eindampfen der Lauge erhält man immer nur Isosäurekristalle, und zuletzt eine kleine Menge Öl, das mit Acetylchlorid das Anhydrid der Isosäure liefert. Keine Umlagerung.

b) Durch Erhitzen der Lösung in Naphtalin.

I. Methyl-phenyl-itaconsäure.

0,5 g Säure mit 10facher Menge Naphtalin 7 Stunden am

II. Methyl-phenyl-iso-itaconsäure.

Gleiche Menge Isosäure in gleicher Weise behandelt (ein

Steigrohr im Metallbad auf 180—190° erhitzt. Digerieren mit Äther liefert etwas Anhydridkristalle der angewandten Säure, die auch in der Ätherlösung neben Naphtalin vorhanden ist. Keine Spur von Violettfärbung. Also teilweise Anhydrisierung, keine Umlagerung.

paar Minuten stieg die Temperatur auf über 200°). Etwas Braunfärbung. In Äther alles löslich. Nach Absublimieren des Naphtalins bleibt ein braunes Öl zurück, das erst nach Wochen erstarrt und nur stark verschmierte Isosäure und deren Anhydrid enthält. Keine nachweisbare Umlagerung. Sehr starke Zersetzung.

c) Durch Erhitzen der festen Säuren.

I. -Methyl-phenyl-itaconsäure.

Zunächst wurde versucht, 0,5 g der Säure bei gewöhnlichem Luftdruck zu destillieren. Es trat zuerst Wasserabspaltung ein, dann starke Zersetzung unter Verkohlung. Daher wurde bei einem zweiten Versuch bei 20 mm Druck erwärmt. 2 g Säure, bei 20 mm Druck erhitzt, spalten erst Wasser ab, dann destilliert etwas gelbes Öl über, das zu Kristallen vom Smp. 110° (Anhydrid des Ausgangsmaterials) erstarrt, aber etwas violette Färbung mit konz. Schwefelsäure gibt. Die Hauptmenge färbt sich gelb bis gelbbraun (bei starkem Erhitzen Verkohlung), aus ihr wird das Anhydrid der Itaconsäure erhalten, das aber stark isosäurehaltig ist. Also neben Anhydrisierung und Zersetzung ziemlich starke Umlagerung.

II. -Methyl-phenyl-isoitaconsäure.

Auch hier erst Destillationsversuch bei gewöhnlichem Druck, hierbei gleiches Verhalten wie sub I, nur noch stärkere Tendenz zur völligen Verkohlung. Daher Erhitzen unter 20 mm Druck.

0,5 g Isosäure in gleicher Weise behandelt, spalten zuerst Wasser ab (ungefähr die für Anhydrisierung berechnete Menge), dann tritt sofort starke Braunfärbung ein. Kein Destillat. Im Kölbchen hinterbleiben stark verschmierte Kristalle des Anhydrids der Isosäure, eine Umlagerung ist nicht zu konstatieren; noch stärkere Zersetzung wie sub I.

Bei beiden Versuchen konnte weder Methylen-phenyl-brenzweinsäure, noch eine Methyl-phenyl-mesaconsäure

$$\begin{array}{l} CH_3—CH—C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ HOOC—C=CH—COOH \end{array}$$

isoliert werden, wenngleich es nicht unmöglich wäre, daß bei Anwendung großer Mengen von Säure vielleicht letztere gefunden

wird, denn durch die eintretende teilweise Zersetzung ist es fast unmöglich, in kleinen Mengen vorhandene Produkte sicher nachzuweisen.[1])

III. Methylen-phenyl-brenzweinsäure.

0,5 g Methylen-phenyl-brenzweinsäure, die keinerlei Violett mit konzentrierter Schwefelsäure geben, im Vakuum erhitzt. Wasserabspaltung. Sonst kein Destillat. Beim Abkühlen wird das braungelb gewordene Öl kristallinisch. Durch fraktionierte Kristallisation aus einem Äther-Petroläthergemisch und aus Schwefelkohlenstoff erhält man:

1. Kristalle, die mit konzentrierter Schwefelsäure starke Farbreaktion geben und durch den Schmelzpunkt als Anhydrid der Isosäure erkannt werden.

2. Kristalle, die keine Violettfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure geben und bei 113°—114° schmelzen, also Anhydrid der Itaconsäure.

3. Hauptsächlich schöne, farblose, große Kristalle vom Smp. 82°—83°, die keine Reaktion mit Schwefelsäure geben, vielleicht Anhydrid der Methylen-phenyl-brenzweinsäure.[2])

Also Anhydrisierung und Umlagerung in die beiden Isomeren.

B. Umlagerungsversuche durch Erwärmen der Natriumsalze in neutraler oder alkalischer Lösung.

a) In neutraler wässeriger (äquimolekularer) Lösung.

I. 1 g Methyl-phenyl-itaconsäure mit der berechneten Menge n-Natronlauge versetzt und in wässeriger Lösung 7 Stunden gekocht: am Anfang wie am Schluß reagierte die Lösung neutral, alle Säure wurde aus der angesäuerten Lösung unverändert zurückgewonnen.

Also keine Umlagerung des Natriumsalzes.

II. 0,5 g Methyl-phenyl-iso-itaconsäure in gleicher Weise ins Natriumsalz verwandelt und 7 Stunden erhitzt. Auch hier bleibt die Lösung neutral. Resultat wie bei I. Keine Umlagerung des Natriumsalzes.

III. 0,19 g Methylen-phenyl-brenzweinsäure ins Natriumsalz übergeführt, in gleicher Weise wie oben behandelt. Beim Ansäuern ergeben sich Kristalle vom Smp. ca. 120°, was schon auf

---

[1]) Siehe aber Seite 25.

[2]) Dieser Körper ist durch Acetylchlorid aus der Säure nicht darstellbar. Die von mir gefundene Substanz ließ sich in Wasser umkristallisieren, leider verhinderte Mangel an Material eine eingehende Untersuchung.

Beimengung eines Isomeren schließen läßt. Behandeln der Kristalle mit Acetylchlorid; das erhaltene ölige Produkt wird in Äther gelöst und mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Es wird außer der unveränderten Brenzweinsäure, die von der wässerigen Lösung als Natriumsalz aufgenommen wird, noch ein neutrales Öl erhalten, das im Äther zurückbleibt. Es kann nur Anhydrid der Itaconsäure sein, da es mit Schwefelsäure keine Violettfärbung gibt. Freilich war es zu wenig, als daß man es hätte weiter reinigen können.

Also kleine Umlagerung in das itaconsaure Natrium.

b) In wässeriger Lösung mit 20 Mol. Natronhydrat. (10%ige Lösung.)

I. Methyl-phenyl-itaconsaures Natrium. 5 g Säure werden mit 18,1 g Natronhydrat (= 20 Mol.) in 10%iger wässeriger Lösung 15 Stunden am Rückflußkühler in einem Ölbad von ca. 140° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein weißer Kristallkuchen aus, der abfiltriert und in viel Wasser gelöst wird. Er besteht nur aus itaconsaurem Natrium, denn die beim Ansäuern der Lösung ausfallende Säure schmilzt bei 170—171°. Auch die Mutterlauge dieser Kristalle enthält bei genauer Untersuchung keine Spur der Isoform.

Die größte Menge des Natriumsalzes ist in Lösung geblieben, auch hier wird durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure die Hauptmenge der Itaconsäure unverändert zurückerhalten, aber beim Eindampfen der sauren Mutterlauge, die vorher neutralisiert wurde, und beim Ausäthern der erhaltenen Kochsalzkruste ergab sich ein Säuregemisch, das ziemlich starke violette Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte. Durch Behandeln mit Acetylchlorid wurden neben viel Itaconsäureanhydrid zahlreiche kleine Isoanhydridkristalle erhalten, daneben etwas ölig gebliebene Substanz.

Also ziemlich beträchtliche Umlagerung.

II. Methyl-phenyl-iso-itaconsaures Natrium. 2,5 g Isosäure werden in ganz derselben Weise wie bei I behandelt. Die klare farblose Lösung wird angesäuert, scheidet aber erst nach längerem Stehen ein Drittel der vorhandenen Säure in reinem Zustande ab. Der größere Teil bleibt gelöst.

Durch Eindampfen zur Trockne wie bei I und Ausziehen der Kochsalzkruste mit Äther gewinnt man den Rest der Säure, in dem sich eine andere Säure als die Isosäure nicht nachweisen läßt. Trotzdem ist aus der Bildung einer übersättigten Lösung, wozu reine Säure keineswegs die große Neigung hat, auf eine sehr kleine Umlagerung des Natriumsalzes zu schließen.[1])

[1]) Es ist diese Erscheinung eine auch bei der Trennung der Gemische zur Gewinnung der reinen Säuren häufig beobachtete Tatsache.

Beim Kochen von itaconsaurem und isosaurem Natrium mit viel Natronlauge macht sich etwas Acetophenongeruch bemerkbar.

III. Methylen-phenyl-brenzweinsaures Natrium. 2 g Säure werden wieder in gleicher Weise mit 20 Mol. Natronhydrat erhitzt. Nach dem Ansäuern der farblosen Lösung fällt nur 0,1 g Säure aus, welche anstatt bei 154° nunmehr bei 142° schmilzt, aber keine Farbreaktion mit Schwefelsäure gibt. Isosäure ist also nicht vorhanden, wohl aber Itaconsäure, welche die Depression des Schmelzpunktes bewirkt.[1])

Die saure Mutterlauge wird neutralisiert und liefert beim Eindampfen und Ansäuern der eingeengten Lösung ein hellgelbes Öl, das mit konzentrierter Schwefelsäure starke Violettfärbung gibt.

Also Umlagerung in die beiden isomeren Itaconsäuren.

c) Mit Natriumäthylat (20 Mol.) in alkoholischer Lösung, 1 Stunde erhitzt.

I. Methyl-phenyl-itaconsaures Natrium. } Je 5 g der
II. Methyl-phenyl-iso-itaconsaures Natrium. } beiden

Säuren werden in einer Lösung von 2 g Natrium in überschüssigem Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Versetzen mit Wasser, Neutralisieren, Abdampfen des Alkohols und Zersetzen des Natriumsalzes. Ergebnis: Man erhält die reinen Säuren zurück, es kann keinerlei Umlagerung konstatiert werden.

III. Methylen-phenyl-brenzweinsaures Natrium. 0,5 g Säure in gleicher Weise mit überschüssigem Natriumäthylat behandelt und aufgearbeitet. Man gewinnt eine unscharf bei 120° schmelzende Säure, die zur Hauptsache Brenzweinsäure enthält. Isosäure ist nicht vorhanden, da die Farbreaktion mit Schwefelsäure ausbleibt. Aus den bei a) III. angegebenen Gründen ist etwas Itaconsäure in dem Gemisch zu vermuten.

Also eine kleine Umlagerung des Natriumsalzes.

Da Natriumäthylat so überraschend wenig einwirkte, wurden alle drei Versuche wiederholt und hierbei längere Zeit auf dem Sandbade erhitzt.

d) Mit Natriumäthylat wie bei c), aber 6 Stunden auf dem Sandbade erwärmt.

I. Methyl-phenyl-itaconsaures Natrium. Gleiche Mengen wie bei c. Nach dem Erhitzen wird die Lösung mit Wasser versetzt, neutralisiert, zum größten Teil abgedampft, mit Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die aus der Ätherlösung gewonnenen Kristalle gaben keinerlei Violettfärbung. Sie werden mit etwas öliger Säure zusammen mit Acetylchlorid behandelt, dieses wird verdampft, der

[1]) Siehe Note auf vor. Seite.

Rückstand in Äther gelöst und mit wässeriger Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Der ätherlösliche Teil enthält nur Itaconsäureanhydrid, der nicht anhydrisierte Teil ist ölig, gibt keine Violettfärbung und dürfte deshalb aus unreiner Brenzweinsäure bestehen, doch ist seine Menge zu gering, um weitere Untersuchung zu gestatten.

Also eine kleine Umlagerung des Natriumsalzes.

II. Methyl-phenyl-iso-itaconsaures Natrium. Gleiche Mengen wie bei c. Aufarbeitung des Natriumsalzes wie bei I. Ein großer Teil der angewandten Isosäure wird als Anhydrid, das in Äther schwer löslich ist, isoliert. Aus der in Äther gelösten Portion wird wieder mit Natriumbicarbonatlösung ein nicht anhydrisierter saurer Bestandteil gewonnen, der nur noch sehr schwache violette Farbreaktion mit Schwefelsäure gibt (also etwas Brenzweinsäure). Itaconsäure läßt sich nur dadurch nachweisen, daß das Isosäureanhydrid unscharf und zu niedrig schmilzt, und durch das Versagen der Schwefelsäureaktion bei manchen Kristallen, die sich gelb statt violett färben.

III. Methylen-phenyl-brenzweinsaures Natrium. Gleiche Mengen wie oben. Das wie bei I und II gewonnene Säuregemisch wird mit Acetylchlorid behandelt. Der anhydrisierte Teil ergibt eine beträchtliche Menge Itaconsäureanhydrid (Smp. 114°). Isosäureanhydrid ist nicht nachzuweisen. Dagegen enthält der nicht anhydrisierte Teil neben Brenzweinsäure etwas Isosäure (Farbreaktion).

Also bedeutende Umlagerung des Natriumsalzes.

Bei den drei letzten Versuchen tritt Braunfärbung ein, was auf Verharzung des Natriumäthylates zurückzuführen ist.

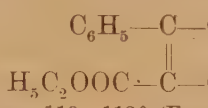
Die neutralen Ester und die Estersäuren der stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäuren.

Darstellung des Diäthylesters der γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CH_3 \\ \quad\quad\quad\

24 g reine Iso-itacon-b-estersäure (Smp. 110—112°) werden in wässeriger Ammoniaklösung gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und mit neutraler Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein voluminöses, feinpulvriges, weißes Silbersalz aus, das leicht abfiltriert werden kann. Es wird mit Wasser gewaschen, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 60—65° in einem Thermostaten getrocknet (möglichst unter Lichtabschluß, da es sich sonst bald violett färbt). Ausbeute fast theoretisch. Das Silbersalz wird dann zu Jodäthyl in geringem Überschuß und etwas Äther allmählich zugegeben und gelinde erhitzt: aus dem entstandenen Jodsilber wird der gebildete Ester ausgeäthert, isoliert und im Vakuum fraktioniert.

Die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-b-estersäure.



Smp. 110—112° (Erweichen 108—110°).

Zuerst von Heun gelegentlich einmal isoliert und von Stobbe in ihrer Konstitution aufgeklärt. Darstellung durch Halbverseifung des Diäthylesters der Isosäure, ferner durch Kondensation von Acetophenon und Bernsteinsäureester mit Natriumäthylat bei Eiskochsalzkühlung.

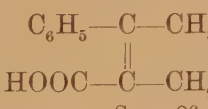
Eigenschaften siehe Annalen 308, 140 (1899).

Verhalten gegen Barytlauge im Überschuß: 10 g Estersäure werden in viel kochende Barytlauge gegeben. Zuerst klare Lösung (des estersauren Salzes), dann Abscheidung des weißen, schwer löslichen, neutralen Bariumsalzes der Isosäure.

Verhalten beim Erhitzen mit 20 Mol. Natriumäthylat in Alkohol: 2 g der Estersäure lösen sich erst und fallen dann als unlösliches, reines, iso-itaconsaures Natrium aus.

Verhalten beim Erhitzen mit 2 Mol. Natriumäthylat in Alkohol: 1 g der Estersäure löst sich erst, nach 10 Minuten scheidet sich etwas weißes Natriumsalz aus, das, abfiltriert und zersetzt, isosäurehaltige Itaconsäure liefert. Nach 5stündigem Erhitzen der Alkohollauge hat sich eine große Menge weißen Natriumsalzes ausgeschieden, das nur aus itaconsaurem Natrium besteht, ohne eine Spur Isosäurereaktion zu geben.

Die γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itacon-a-estersäure.



Smp. 86—87°.

Darstellung: 1 g Anhydrid der Isosäure (Smp. 135°) wird am Rückflußkühler auf dem Sandbade mit überschüssigem absoluten Alkohol erhitzt. Nach 20 Minuten langem Erwärmen scheidet sich das Anhydrid beim Abkühlen zum größten Teil unverändert in sehr schönen Kristallen wieder aus. Die Mutterlauge wird von Alkohol befreit und hinterläßt ein schwachgelbes Öl, das mit Wasser angerieben zu weißen Kristallen der Iso-itacon-a-estersäure erstarrt.

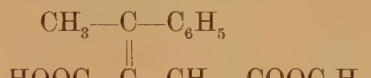
Durch längeres Erhitzen mit Alkohol wird alles angewandte Anhydrid in die Estersäure verwandelt.

Die Estersäure kristallisiert aus Wasser in langen feinen Nadeln, sie ist in Benzol, Alkohol und Äther sehr leicht löslich, in hochsiedendem Petroläther schwer löslich. Sie schmilzt bei 86—87° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure intensive Violettfärbung.

Analyse: 0,1557 g Substanz lieferten 0,0907 g H_2O und 0,3878 g CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C = 67,74 %	67,94 %
H = 6,45 %	6,52 %
O = 25,81 %	—

Die γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-a-estersäure.



Smp. 78—78,5°.

Darstellung: 7 g reines Anhydrid der Methyl-phenyl-itaconsäure (Smp. 112°) wurden erst eine halbe Stunde mit Alkohol gekocht; beim Erkalten der Lösung schied sich viel unverändertes Anhydrid aus, darauf wurde noch einmal 6 Stunden gekocht; nach dieser Behandlung wurde nur noch ein gelbes Öl erhalten, das durch Anreiben mit etwas Wasser (nach Abdestillieren des Alkohols) zu einer festen Kristallmasse erstarrte.

Die Säure bildet schöne, weiche, farblose Kristalle beim Einengen ihrer Lösungen in Benzol, Alkohol und Äther. Sie kann aus siedendem Wasser umkristallisiert werden; man darf aber nur kurze Zeit kochen, da bei längerem Erhitzen mit Wasser teilweise Verseifung erfolgt. Aus Wasser kleine farblose Kristalle vom Sp. 78—78,5°.

Analyse: 0,1515 g Substanz ergaben 0,0924 g H_2O und 0,3784 g CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C = 67,74 %	68,12 %
H = 6,45 %	6,82 %
O = 25,81 %	—

Versuche zur Darstellung der γ-Methyl-γ-phenyl-itacon-b-estersäure.

(nicht beständig).

1. Mit Natriumäthylat.

8 g Itaconsäurediäthylester wurden mit einer Lösung von 0,66 g Natrium (= 1 Atom) in 10 g Alkohol versetzt. Das Gemisch blieb erst 10 Tage in Eiskochsalzgemisch, dann wurde es einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, aber es zeigte sich kein Verschwinden der alkalischen Reaktion, dagegen färbte sich die Lösung tief braun. Zuletzt wurde sie noch etwas auf dem Wasserbad erwärmt, mit viel Wasser verdünnt, angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der Atherauszug wurde, nach Behandeln mit Wasser zur Entfernung von Alkohol, mit wässeriger Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt.

Im Äther blieben zurück 2,4 g Diäthylester, die starke Farbreaktion auf Isoester gaben (30 %).

Aus der Natriumbicarbonatlösung wurde durch Ansäuern ein Öl erhalten, das sich in Kristalle der Iso-itacon-b-estersäure verwandeln ließ (Smp. 110—112°).

2. Durch Schütteln mit wässeriger Barytlauge.

2 g Diäthylester wurden mit 1 Mol. Barythydrat in wässeriger Lösung (+ etwas Alkohol zur teilweisen Lösung des Esters) bei gewöhnlicher Temperatur ca. 45 Stunden lang im Schüttelapparat geschüttelt. Es ergab sich zunächst:

Ein weißer Niederschlag (0.9 g), der nur aus dem Bariumsalz der Itaconsäure bestand (ohne Farbreaktion).

Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, aus dem Äther wurden 0,85 g unveränderten Diäthylesters erhalten (ohne Farbreaktion) (43 %).

Die ausgeätherte alkalische Mutterlauge ergab angesäuert nur Itaconsäure (Smp. 170°) ohne Isosäurereaktion.

3. Durch Schütteln mit Wasser.

2 g Ester wurden 90 Stunden mit 70 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol zur teilweisen Lösung des Esters geschüttelt. Bald zeigte sich schwach saure Reaktion. Dann Versetzen mit etwas Natriumbicarbonat und Ausäthern der schwach alkalischen Lösung.

Ergebnis: Der Ätherauszug enthielt 1,4 g völlig unveränderten Diäthylesters (70 %). Die Natriumsalzlösung ergab nach Ansäuern und Ausäthern ein Öl, das zu Kristallen der Dicarbonsäure erstarrte (Smp. 170°).

4. Durch Schütteln mit Wasser unter Zusatz von etwas Bariumcarbonat.

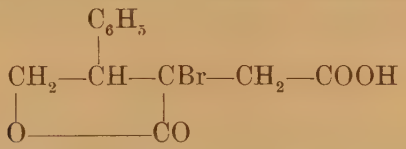
2 g Ester mit ca. 20 ccm Wasser, 3 ccm Alkohol und ca. 3 g Bariumcarbonat am Rückflußkühler auf dem Sandbad 10 Stunden erhitzt. Anfangs entwich etwas Kohlensäure. Nach beendigter Reaktion wurde abfiltriert und dann die Lösung ausgeäthert. Der Ätherauszug enthielt 1,4 g unveränderten Ester. (70 % wie bei 3.)

Fester Rückstand, wie wässerige Lösung lieferten nur reine Itaconsäure, keine Farbreaktion auf Isosäure.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Bromierungsprodukte der beiden Itaconsäuren. (Anhang.)

Einwirkung von Brom auf die Methyl-phenyl-itaconsäure bei Sonnenlicht.

Gewinnung der β-Phényl-α-brom-butyrolacton-α-essigsäure.



10 g Methyl-phenyl-itaconsäure werden in ca. 300 g reinen Chloroforms gelöst, dann wird erst die einem Atom Brom entsprechende Menge einer Brom-Chloroform-Lösung von bekanntem Gehalt bei vollem Sonnenschein ($12^h30'$) zugegeben. Alsbald völlige Entfärbung unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoff. In 12—15 Minuten ist die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt. Hierauf wird noch einmal die gleiche Menge Brom (1 Atom) zugegeben, die nach ca. 20 Minuten ebenfalls absorbiert worden ist. Beim weiteren Stehenlassen im diffusen Tageslicht scheiden sich 4,5 g weiße Kristalle ab, die nach Umkristallisieren bei 165—166° schmelzen.

Die Chloroformmutterlauge, die viel Bromwasserstoff enthält, wird im getrockneten Luftstrom eingedunstet, wobei nochmals ca. 4,5 g weiße Kristalle vom Smp. 165—166° erhalten werden. Die Gesamtmenge des festen Produktes wird aus verschiedenen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Äther-Petroläthergemisch umkristallisiert.

Die Bromlactonsäure schmilzt scharf bei 165—166° unter Braunfärbung und sehr starker Zersetzung. Beim Mischen mit der von Stobbe[1]) dargestellten cis-γ-Methyl-γ-phenyl-β-brom-paraconsäure (Smp. 161°) erfolgte eine Schmelzpunktsdepression von ca. 30°. Die beiden Produkte sind also nicht identisch.

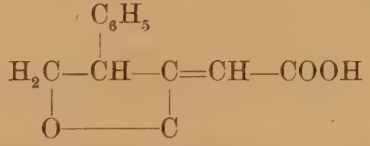
Die Säure ist leicht löslich in Äther, schwerer in Benzol und Chloroform, schwer in hochsiedendem Petroläther. Sie zersetzt sich schon beim Stehen an der Luft oder beim Abdestillieren des Lösungsmittels sehr leicht unter Bildung schwarzer Schmieren.

Analyse: I. 0,1509 g ergaben 0,2719 g CO_2 und 0,0574 g H_2O
II. 0,1504 g „ 0,0893 g AgBr
III. 0,1354 g „ 0,0817 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4Br$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 48,15 %	49,14 %	—	—
H = 3,71 %	4,26 %	—	—
Br = 26,74 %	—	25,86 %	25,68 %
O = 21,40 %			

Durch Kochen mit Wasser geht die Bromlactonsäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff sehr leicht in eine bromfreie Säure über. Diese Zersetzung erfolgt schon beim Liegen der Kristalle an freier Luft; sie geben schon hier Bromwasserstoff ab, ihre Analyse ergibt daher zu niedrige Werte für Brom und zu hohe für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die β-Phenyl-butyrolacton-α-methen-carbonsäure.



Die Bromlactonsäure (Smp. 165°) wird in ziemlich viel kochendes Wasser gegeben und etwa eine halbe Stunde erhitzt. Zuerst Schmelzen zu einem gelben Öl, dann völlige Lösung. Erst beim Schütteln der erkalteten übersättigten Lösung fällt die neue Säure in feinen farblosen Nädelchen aus. Die Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 91—92° unter vorherigem Erweichen und schwacher Gasentwickelung. Sie ist bromfrei. Sie enthält 1 Mol. Kristallwasser, das sie langsam schon an der Luft, leichter beim Erhitzen auf 60—65° im Thermostaten verliert. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 107—108° und ist etwas hygroskopisch.[2]) Die Säure ist ungesättigt, da sie, in Wasser suspendiert, in kurzer

[1]) Ann. 282, 297; 308, 129. S. Seite 44.
[2]) Das Kaliumsalz der Säure ist leicht löslich in Alkohol und farblos.

Zeit etwas zugesetztes Brom addiert. 0.2000 g Säure, frisch aus Wasser umkristallisiert, erst 5 Stunden auf 60—65° erhitzt, wobei konstantes Gewicht noch nicht erreicht wurde, dann noch 3 Monate im Exsikkator aufbewahrt, verloren insgesamt 0,0150 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4 + H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}63\,\%$	$7{,}50\,\%$

Analyse: I. 0,1884 g gaben 0,4523 g CO_2 und 0,0771 g H_2O
II. 0,1464 g „ 0,3329 g CO_2 „ 0,0541 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$:	Gefunden: I.	II.
$C = 66{,}05\,\%$	$65{,}48\,\%$	$65{,}65\,\%$
$H = 4{,}59\,\%$	$4{,}59\,\%$	$4{,}36\,\%$
$O = 29{,}36\,\%$	—	—

Bei der Titrierung der Säure in wässerig-alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn und Zehntel-Normal-Natronlauge brauchten zur Neutralisation:

0,1561 g Säure wasserfrei	Berechnet für $C_{11}H_9O_2COOH$:
0,0295 g NaOH	0,0284 g NaOH.

Die Säure ist also einbasisch.

Zur neutralen Lösung werden noch weiter ca. 2 Mol. Natronlauge gegeben. Die alkalische Lösung wird 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Abkühlen wird das freie Alkali mit Zehntel-Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Zugegeben 15,46 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH
Zurücktitriert 13,93 „ „ „

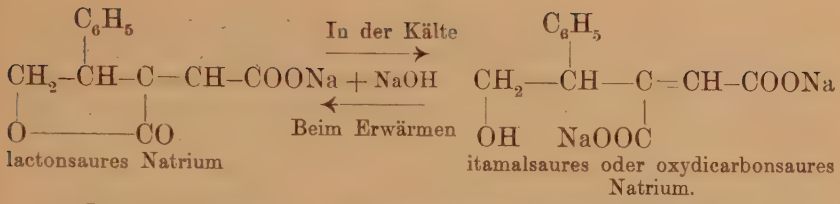
Also verbraucht 1.53 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH = 0.0051 g NaOH = $18{,}02\,\%$ mehr, als für eine Monocarbonsäure berechnet sind.

Diese Zahlen beweisen, daß die vorliegende Säure wirklich Lactonsäure ist, deren Lactonring durch das überschüssige Alkali teilweise unter Bildung eines itamalsauren Salzes gesprengt wird.

Im Gegensatz zu der Methyl-phenyl-aconsäure[1]) war hier auch bei längerem Stehenlassen (drei Monate) der neutralen Lösung kein Abspalten von Alkali (Rückbildung des Lactonringes) zu beobachten.

Als jedoch nun die Lösung auf dem Dampfbade eingeengt wurde, zeigte eine immer stärker werdende Rotfärbung der Lösung durch das vorhandene Phenolphtaleïn eine Alkaliabspaltung an. Beim Abkühlen der Lösung verschwand die Färbung, um bei neuem Erwärmen wieder zurückzukehren. Also tritt eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen lactonsaurem Natrium und oxydicarbonsaurem Natrium ein derart, daß durch Wärme ersteres in größerer Menge auftritt, durch Abkühlen mehr des letzteren entsteht.

[1]) S. Seite 44.



Durch Ansäuern der eingeengten Lösung gelang es, die angewandte Lactonsäure unverändert in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 91—92° (wasserhaltige Säure) zurückzuerhalten. Eine anderweitige Zersetzung zur Erklärung des Mehrverbrauchs an Alkali anzunehmen, ist also nicht angängig.

Oxydation der β-Phenyl-butyrolacton-α-methen-carbonsäure.

3,055 g Lactonsäure wurden in Natronlauge gelöst, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure sodaalkalisch gemacht und zunächst mit der für ein Atom Sauerstoff berechneten Menge Kaliumpermanganat (in 2 %iger Lösung) versetzt. Die Oxydation verlief anfangs sehr träge, bald aber wurde die Entfärbung der violetten Lösung unter Mangansuperoxydabscheidung vollkommen. Ein Teil der Flüssigkeit wurde aufgearbeitet; jedoch wurde fast nur unveränderte Lactonsäure zurückerhalten. Daneben wurde nur noch Oxalsäure festgestellt. Es machte sich nicht die Spur eines Geruches nach Acetophenon bemerkbar.

Die Hauptmenge der Reaktionsflüssigkeit wurde nun mit einer zwei Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat weiter behandelt. Auch jetzt erfolgte nach einiger Zeit völliger Verbrauch des Oxydationsmittels unter Abscheidung von Mangansuperoxyd. Bei der Aufarbeitung der ganzen Lösung erhielt ich die größte Menge der Lactonsäure unverändert zurück. Daneben wurden beträchtliche Mengen Oxalsäure und etwas Benzoesäure nachgewiesen. Malonsäure ließ sich nicht auffinden, ebensowenig Benzoylameisensäure. Es scheint also die Lactonsäure sogleich fast bis zu den einfachsten Spaltungsprodukten oxydiert zu werden, sobald sie einmal angegriffen wird. Während sie hierbei, wie erwähnt, nicht die geringste Spur von Acetophenon lieferte, ergab ein Parallelversuch mit Stobbe's Methyl-phenyl-aconsäure[1]), daß diese bereits beim Einfallen des ersten Tropfens einer Permanganatlösung kräftigen Geruch von Acetophenon entwickelt.

Versuch, die Lactonsäure in ein Dilacton zu verwandeln.

0,5 g Lactonsäure werden ohne Erwärmen in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und nun ganz langsam im Verlauf von

[1]) Ann. 282, 292; 308, 74. Formel siehe diese Abhandlung. S. 44.

etwa 10 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure (ein Drittel der Menge des Lösungsmittels) versetzt. Es entsteht eine schwache Gelbfärbung, auch nach 24 Stunden kristallisiert nichts aus. Nun wird die Lösung mit überschüssiger Sodalösung behandelt, in der sich alles löst, und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern ein Kristallpulver erhalten, das nach Umkristallisieren aus Benzol bei 108—110° schmilzt und beim Mischen mit wasserfreier Lactonsäure den Schmelzpunkt nicht verändert. Also ist keine Lactonisierung eingetreten.

Einwirkung von Brom auf die Methyl-phenyl-isoitaconsäure bei Sonnenlicht.

0,187 g Isosäure werden in ca. 40 ccm absolutem Chloroform + 10 ccm Äther gelöst und mit der 2 Atomen Brom entsprechenden Menge einer Brom-Chloroformlösung bei vollem Sonnenschein versetzt. Nach ca. einer halben Stunde ist Entfärbung eingetreten. Nach 14tägigem Stehen im diffusen Licht wird das Chloroform im trockenen Luftstrom abgeblasen. Es bleibt ein braunes Öl, das langsam Kristalle abscheidet. Durch Umkristallisieren in Chloroform und Benzol wird fast alle Isosäure unverändert zurückgewonnen, daneben ergibt sich etwas braunes verharztes Öl, das ebenfalls noch Isosäure enthält (Farbreaktion mit Schwefelsäure).

Belichtung der cis-Methyl-phenyl-brom-paraconsäure[1])

(dargestellt von Stobbe durch Bromierung der γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure in Wasser).

0,5 g Säure (Smp. 161°) in Äther gelöst, 0,1 g Jod zugesetzt, 2 Monate belichtet.

Beim Eindunsten der Reaktionsflüssigkeit hinterbleiben stark mit Harzen vermengte Kristalle, welche nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 179—180° schmelzen. Sie sind bromfrei und identisch mit denen der Methyl-phenyl-aconsäure. Eine Mischprobe der von mir erhaltenen Säure mit reiner auf dem gewöhnlichen Wege dargestellter Aconsäure gab keine Schmelzpunktsdepression. Also keine Umlagerung in die isomere Bromlactonsäure oder bromfreie Lactonsäure, sondern nur Bromwasserstoffabspaltung und normale Entstehung der entsprechenden Aconsäure.

Die cis-Methyl-phenyl-bromparaconsäure spaltet anscheinend auch im Dunklen beim Aufbewahren in verschlossenem Gläschen etwas Bromwasserstoff ab, denn ein mir übergebenes, vor mehreren Jahren dargestelltes Präparat schmolz recht unscharf und viel niedriger, als zu erwarten war. Erst nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz es wieder bei 161°.

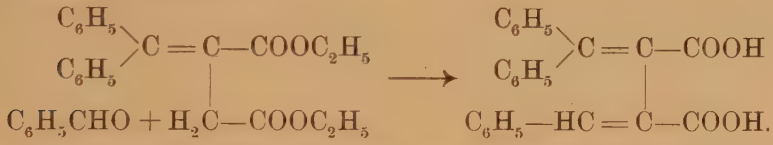
[1]) S. Seite 44.

II. Säuren mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen und ihre Derivate.

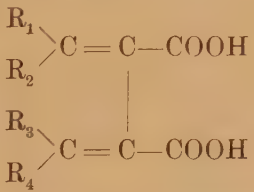
Allgemeiner Teil.

Fulgensäuren und Fulgide.

Die Ester der γ-substituierten Itaconsäuren lassen sich nach einer von Stobbe aufgefundenen Methode[1]) mit Aldehyden oder Ketonen kondensieren, z. B.



Man erhält auf diese Weise also substituierte Butadiën-β,γ-Dicarbonsäuren, welche von Stobbe und seinen Schülern in großer Zahl eingehend untersucht worden sind.[2]) Man kann den Säuren die allgemeine Formel



geben, wobei die Buchstaben $R_{1,2,3,4}$ durch Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Reste ersetzt sind. Diese Säuren sind alle farblos oder nur ziemlich schwach farbig (nie mehr als gelb).

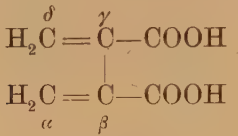
Die Farbe ändert sich aber und vertieft sich in fast allen Fällen bei der Anhydrisierung dieser Säuren, sodaß, besonders wenn mehrere Aryle an Stelle von R stehen, Anhydride von teilweise geradezu prächtiger Farbe entstehen, die noch gehoben wird durch den Glanz der schön ausgebildeten Kristallflächen.

---

[1]) Ber. 37, 2232.

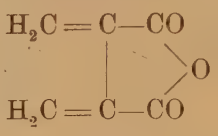
[2]) Ber. 37, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 und viele Dissertationen von Schülern Stobbes.

Um diese durch ihre Eigenschaften und zwar besonders durch ihre Farbe und ihre große Umlagerungsfähigkeit ausgezeichneten Verbindungen auch äußerlich zusammenzufassen und zugleich die Nomenklatur zu vereinfachen, bezeichnete Stobbe[1]) die substituierten Butadiëndicarbonsäuren als substituierte Fulgensäuren und deren Anhydride als Fulgide, wobei als Grundformen anzusehen sind zwei noch nicht bekannte Verbindungen:



Fulgensäure.

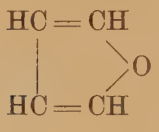
und



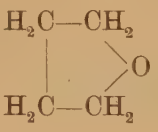
Fulgid

Die Substitution erfolgt an Stelle der α- und δ-Wasserstoffatome.

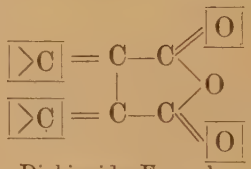
Die Ursache der Färbung der Fulgensäuren sieht Stobbe in dem Vorhandensein mehrerer chromophorer Gruppen (zweier konjugierter Äthylenradikale, der Carboxyle und der Aryle). Den Grund der außerordentlichen Farbvertiefung bei Anhydrisierung der Fulgensäuren findet er dagegen in der eigenartigen Konstitution des Fulgidringes, der sich sehr wohl als dichinoides Tetrahydrofuran auffassen läßt:



Furan.

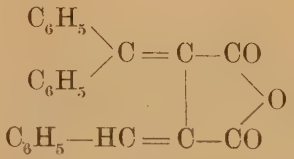


Tetrahydrofuran.



Dichinoide Formel.

Die Fulgide haben die Eigenschaft, sich durch Licht oder Wärme, besonders in Lösung und bei Gegenwart von etwas Jod, umzulagern[2]) in andere Anhydride, z. B. das rote Triphenylfulgid (Smp. 218°)[3]):

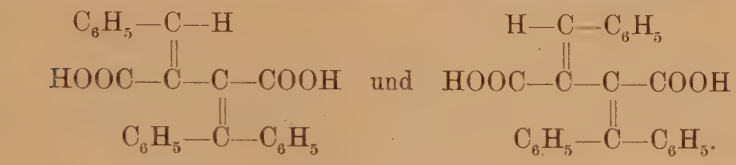


zunächst in ein weißes (Smp. 160°) und dann weiter in ein höher schmelzendes, ebenfalls weißes Anhydrid (Smp. 275—276°). Eine Rückverwandlung findet nicht statt.

[1]) Ber. 38, 3678.
[2]) Ber. 37, 2236.
[3]) Ber. 37, 2656.

Man kann also das rote und das erste weiße Anhydrid (Smp. 160°) als labil und das letzte als stabil bezeichnen.

Alle drei verhalten sich nach den vorliegenden Untersuchungen so analog, daß ihnen dieselbe chemische Konstitution erteilt wurde. Sie mußten also stereoisomer sein im Sinne folgender Formeln:

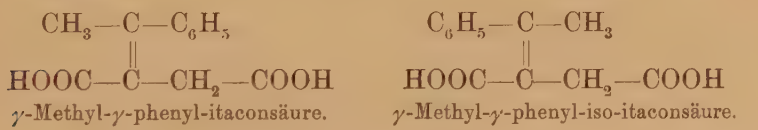


Da man nun nach der Theorie nicht mehr als zwei Formeln aufstellen kann, mußte eines der Anhydride als „überzählig" bezeichnet werden. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei vielen anderen Fulgiden.

Wenn nun die Verschiedenheit solcher strukturidentischer Fulgide wirklich auf der verschiedenen Lagerung der Atome, resp. Atomgruppen an den Äthylenkohlenstoffatomen beruht, dann mußte man versuchen, stereoisomere Fulgide darzustellen, ausgehend von Substanzen, die bereits selbst sicher stereoisomer sind.

Solche Verbindungen sind die im I. Teile dieser Abhandlung beschriebenen Methyl-phenyl-itaconsäuren.

Nachdem es mir nun gelungen war, diese Säuren in beliebigen Mengen ohne allzu große Mühe darzustellen, hatte ich zwei Verbindungen an der Hand, die sich nur durch die verschiedene Stellung zweier Radikale an einer Doppelbindung von einander unterschieden:



γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure. γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäure.

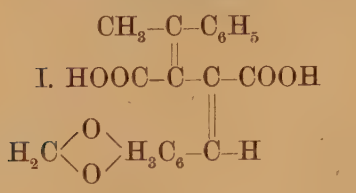
Deren Ester brauchte man nur nochmals mit Aldehyden und Ketonen zu kondensieren, um Fulgensäuren und Fulgide zu erhalten, deren Konstitution wenigstens in bezug auf die Lagerung der Atome und Atomkomplexe an einer Doppelbindung völlig bekannt war.

Ich habe nun auf Anregung von Herrn Professor Dr. Stobbe die beiden stereoisomeren Ester mit je einem Aldehyd und einem Keton kondensiert. Als Aldehyd wählte ich Piperonal, als Keton das Aceton. Ich erhielt in allen Fällen die erwarteten Produkte, über die in den folgenden Abschnitten berichtet werden soll.

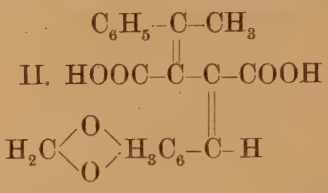
A. Die Produkte der Einwirkung von Piperonal auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester.

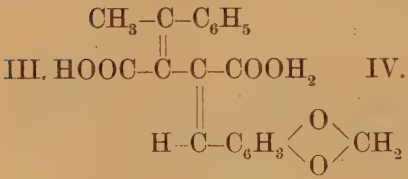
Als Reaktionsprodukte von Piperonal auf die beiden Ester sind vorauszusehen vier stereoisomere Fulgensäuren folgender Raumformeln:

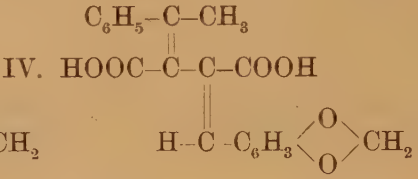
Aus dem Itaconsäureester:



Aus dem Iso-itaconsäureester:





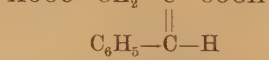


Aus jedem der beiden Ester wurde jedoch nur eine Säure erhalten; den beiden Produkten sind die Formeln I und II zuzuweisen, da eine andere Konfiguration des Piperonylrestes eine zu große Unbeständigkeit der Verbindungen bedingen würde, als daß sie als ausschließliches Produkt bei einer Reaktion auftreten könnten.[1]) Beide Säuren wären zu bezeichnen als α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgensäuren[2]); aus Gründen, die ich bei Besprechung der Kondensationsprodukte der Ester mit Aceton darlegen werde,[3]) bezeichne ich die aus dem Itaconsäureester entstehende Säure als „Allo"-säure. Der Kürze halber werde ich die eine Säure häufig einfach „Fulgensäure", die andere dann „Allofulgensäure" nennen, eventuell mit dem Beiwort „Piperonyl-".

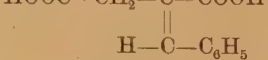
Rose[4]) hat zuerst Itaconsäureester mit Piperonal kondensiert, die von ihm dargestellte Säure ist also

---

[1]) Siehe die verschiedene Beständigkeit der Phenyl-itaconsäure und der Phenyl-aticonsäure (S. 21):



sehr beständig.



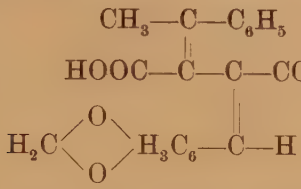
wenig beständig.

[2]) Nomenklatur: Ber. 38, 3678.

[3]) Siehe Seite 87.

[4]) Rose, Diss., Leipzig 1905, S. 37.

I. die α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-allo-fulgensäure.

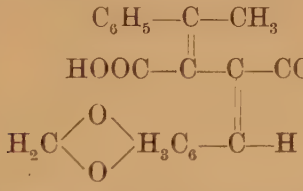


Smp. 201—202°.

Sie wurde auch von mir nach dem Verfahren von Rose, der Ester und Aldehyd mit 2 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung kondensierte, in guter Ausbeute erhalten. Ich möchte hierbei vorschlagen, das Säureöl, das beim Zersetzen der bei der Reaktion entstandenen Natriumsalze erhalten wird, sofort mit überschüssiger Barytlauge ins Bariumsalz überzuführen, da hierdurch die Gewinnung kristallinischer Säure erleichtert wird.

Ich versuchte auch, mit zwei Mol. Natriumäthylat, die in Äther suspendiert waren, zu kondensieren, doch waren hier die Ausbeuten an Allofulgensäure sehr schlecht, es entstanden zumeist ölige dunkelgefärbte Produkte, aus denen eine einheitliche Substanz nicht isoliert werden konnte.

II. Die α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgensäure



Smp. 196—198°,

wurde zum ersten Mal von mir dargestellt durch Kondensation des Isoitaconsäureesters mit Piperonal durch 2 Mol. Natriumäthylat in Äther. Es ist bemerkenswert, daß diese Kondensationsmethode, die bei I so schlechte Resultate gibt, hier mit bestem Erfolge angewandt werden konnte.

Die beiden Säuren unterscheiden sich, wie man sieht, durch ihren Schmelzpunkt nur wenig, auch ihre Farbe, wenn sie auch bei I als weiß, bei II als ganz schwach gelblich bezeichnet wird, zeigt keine großen Differenzen. Dagegen verhalten sie sich gegen konzentrierte Schwefelsäure verschieden. Mit dieser geben nämlich beide Säuren momentan charakteristische Färbungen und zwar

Piperonyl-fulgensäure eine tief malachitgrüne Färbung,

Piperonyl-allo-fulgensäure eine viel hellere rotgelbe Färbung. Es ist anzunehmen, daß die Farbreaktion der der Itaconsäure entsprechenden Allofulgensäure lediglich der Piperonylgruppe zu-

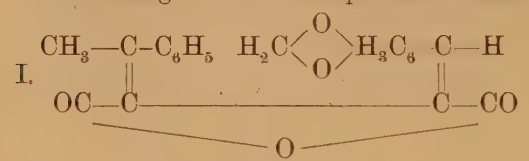
zuschreiben ist, da der übrige Teil des Molekules, der Itaconsäurerest, nur eine sehr schwache Färbung gibt. Im Gegensatz hierzu setzt sich die Farbreaktion der der Itaconsäure entsprechenden Fulgensäure zusammen aus der violetten Färbung, welche der Isosäurerest mit konzentrierter Schwefelsäure gibt, und der orangeroten Farbreaktion der Piperonylgruppe. Ein Gemisch der beiden Farbtöne gibt dann das wirklich beobachtete Grün.

Damit ist ein positiver Beweis dafür erbracht, daß die Konfiguration der beiden Itaconsäurereste in den beiden Fulgensäuren erhalten geblieben ist.

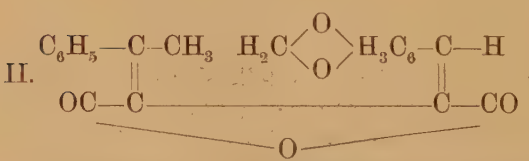
Für die identische Konstitution der beiden Säuren bietet die Oxydation der Natriumsalze einen sicheren Beweis; hier entsteht aus beiden Säuren Acetophenon und Piperonal, die sich leicht nachweisen lassen. Es ist zu bemerken, daß das fulgensaure Natrium etwas schwerer vom Oxydationsmittel angegriffen wird als das Isomere.

Aus den beiden Piperonyl-fulgensäuren entstehen leicht durch Einwirkung von Acetylchlorid ihre Anhydride, die Fulgide. Das Anhydrid der Allofulgensäure ist bereits von Rose[1]) dargestellt und beschrieben worden. Das andere Anhydrid ist von mir zuerst gewonnen worden. Beide habe ich eingehend studiert.

Ihre Konfigurationen entsprechen denen der Fulgensäuren.



I. α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-allofulgid Smp. 201—202°.



II. α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgid Smp. 159—161°.

Wie sich schon aus der Differenz der Schmelzpunkte ergibt, sind die Unterschiede zwischen den beiden Fulgiden ausgeprägter als zwischen den beiden Fulgensäuren; so ist auch das Fulgid nicht unbeträchtlich schwerer in Chloroform löslich als das Allofulgid. Bei Zugabe einer vier Atomen entsprechenden Menge Brom zu der Chloroformlösung der Fulgide im Sonnenlicht ist kein Unterschied im Verhalten der beiden Isomeren zu beobachten. Beide addieren die ersten 2 Atome Brom sehr leicht, die letzten zwei sehr träge. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhalten sie sich wie die Fulgensäuren.

[1]) l. c. S. 37.

Die Körperfarben der beiden Fulgide sind wesentlich voneinander verschieden, das Fulgid ist als grünlichgelb, das Allofulgid als goldgelb zu bezeichnen. Beim Allofulgid zeigte eine Portion Kristalle trotz völliger Reinheit eine ausgesprochen ziegelrote Farbe, die allerdings beim Pulverisieren der goldgelben Farbe wich. Solche Differenzen in den Körperfarben finden sich bei den Fulgiden öfter.

Die Lösungsfarben der beiden Fulgide wurden an Chloroformlösungen studiert, auch die verschiedenfarbigen Allofulgide wurden daraufhin untersucht. Jedoch verschwinden in Lösungen alle Differenzen, die sich bei den Körperfarben zeigen. Eine Untersuchung von gleichkonzentrierten Lösungen im Spektralapparat ergab, daß alle diese Körper in Lösung den gleichen Teil des Spektrums absorbieren. Die Absorptionsspektren ihrer $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung enthalten bei beiden Isomeren eine fortlaufende Bande im Violett. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Verwendung 1 cm dicker Schichten und stellen die Wellenlängen in Millionstel Millimeter dar.

	Methyl-phenyl-piperonyl-fulgid	Methyl-phenyl-piperonyl-allo-fulgid	
Schmelzpunkt	159—161°	201—202°	
Körperfarbe	grünlichgelb	goldgelb	ziegelrot
Beginnende Absorption	bei λ 497	bei λ 497	bei λ 496
Totale Absorption . .	„ „ 482	„ „ 482	„ „ 486[1]).

Es ergibt sich also, daß die Körperfarben der Fulgide nur mit Vorsicht zu Schlüssen auf Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe zu benützen sind. Hingegen sind die Lösungsfarben für jede Verbindung gleich, sodaß sie selbst oder ihre Absorptionsspektren sehr gut zum Studium der Farbvertiefung durch Einführung bestimmter Radikale in den Fulgidrest zu verwenden sind.

In einer Tabelle seien einige solcher Fulgide mit Piperonylresten zusammengestellt[2]) (siehe folgende Seite).

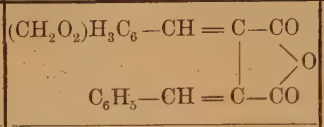
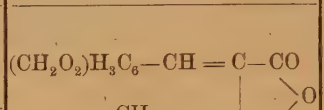
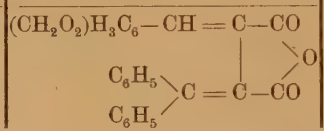
Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß der Eintritt einer Methylgruppe an Stelle von Wasserstoff eine Farbvertiefung bei den Fulgiden nicht bewirkt, daß hingegen eine solche durch den Eintritt einer Phenylgruppe hervorgerufen wird.

---

[1]) Diese Differenzen liegen innerhalb der Versuchsfehler.

[2]) Die Bestimmungen der Lage der Absorptionsbanden bei den Fulgiden 1 und 4 (der Tabelle), die unter den gleichen Bedingungen wie oben ausgeführt wurden, sind mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Badenhausen mitgeteilt worden.

Übersicht über verschiedene Piperonyl-fulgide.

Name	Formel	Körperfarbe	Lage der Absorptionsbanden	
			Beginn[1]	Total[1]
1. α-Phenyl-δ-piperonyl-fulgid. K. Kautzsch, Dissert., Leipzig 1904, 23.		hell-orange	502	489
2. α-Phenyl-α-methyl-δ-piperonyl-fulgid. Diese Abhandlung.		grünlich-gelb	497	482
3. α-Phenyl-α-methyl-δ-piperonyl-allo-fulgid. Diese Abhandlung.		gold-gelb	497	482
4. α-Diphenyl-δ-piperonyl-fulgid. C. Kohlmann, Dissert., Leipzig 1904, 40.		rot	564	546

Das Verhalten der beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-piperonyl-fulgide gegen Licht und Wärme.

Sowohl das Fulgid als auch das Allofulgid lagern sich durch Belichtung in jodhaltiger Chloroformlösung in ein höherschmelzendes Anhydrid um, das nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die gleiche Formel besitzt wie die beiden ursprünglichen Fulgide. Das gleiche Resultat gibt Erhitzen der Fulgide in Naphtalin- oder Phenanthrenlösung.

Durch eingehenden Vergleich der erhaltenen Umlagerungsprodukte stellte ich die interessante Tatsache fest, daß Fulgid und Allofulgid sich in das gleiche höherschmelzende Produkt, das also am stabilsten zu sein scheint, umlagern, und zwar ist die Tendenz hierzu so groß, daß ich unter den Belichtungsprodukten des einen Fulgides niemals das Stereoisomere (event. als Zwischenprodukt) gefunden habe. Ich bezeichne das stabile Anhydrid als „Isofulgid."

Das „α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-iso-fulgid"

ist eine bei 268—270° schmelzende, schwachgelbe Substanz, die sich schon durch ihre viel geringere Löslichkeit in den verschiedenen Solventien scharf von den beiden anderen Fulgiden

[1]) Beginn der sichtbaren Absorption.
[2]) Beginn der totalen Absorption.

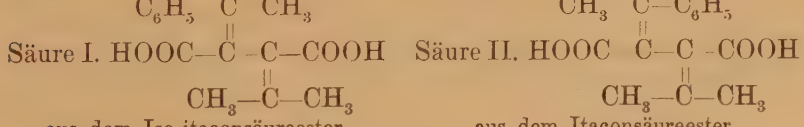
unterscheidet. Auch die gelbgrüne Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure ist von der Farbreaktion der beiden anderen Anhydride wesentlich verschieden. Bei dem Versuche, an das Isofulgid in Chloroformlösung bei Sonnenlicht vier Atome Brom anzulagern, zeigte das Isofulgid schon bei den ersten beiden Atomen Brom eine sehr geringe Additionsfähigkeit im Gegensatz zu Fulgid und Allofulgid. Freilich war dieser Versuch, wie bei den beiden anderen Fulgiden, nur qualitativ auszuführen, da sich bei den vorhandenen kleinen Substanzmengen eine Aufarbeitung der entstandenen recht verschmierten Bromierungsprodukte leider nicht durchführen ließ.

Interessant ist das Verhalten des durch Lösen des Isofulgids in Alkali entstandenen isofulgensauren Natriums gegen Kaliumpermanganatlösung. Hier entsteht nicht, wie bei den isomeren Fulgensäuren, Acetophenon und Piperonal, es wurde keine Spur dieser leicht nachweisbaren Substanzen gefunden. Es wird vielmehr immer nur ein kleiner Teil des isofulgensauren Natriums völlig zerstört, die Hauptmenge desselben aber ganz unverändert zurückgewonnen.

Angesichts dieser Tatsachen erhebt sich die Frage nach der Konstitution des Isofulgids, insbesondere, ob das Isofulgid mit Fulgid und Allofulgid stereoisomer ist, wie es seiner Entstehungsweise nach sehr wohl sein könnte, und wie bisher auch angenommen wurde [vergl. die Arbeiten über analoge Fälle von v. Vigier[1]) und Eckert[2])], oder ob etwa doch Strukturisomerie anzunehmen ist. Die Lösung dieser Frage fällt über den Rahmen meiner Arbeit hinaus, da sie nicht das Endziel meiner Versuche war. Ich kann umsomehr davon absehen, an der Hand meiner Ergebnisse etwa eine neue Formel aufzustellen, als verschiedene Schüler Stobbes bereits mit dem Studium dieser Verhältnisse an hierzu besser geeigneten und leichter zu erhaltenden Fulgiden beschäftigt sind.

B. Die Produkte der Einwirkung von Aceton auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester.

Bei der Kondensation von Aceton mit den beiden Estern mußte man zwei verschiedene Fulgensäuren erwarten:



Säure I. aus dem Iso-itaconsäureester.

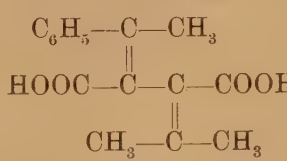
Säure II. aus dem Itaconsäureester.

[1]) Vigier, Diss., Leipzig 1904. Ber. 37, 2662.
[2]) Eckert, Diss., Leipzig 1904.

Eine der beiden entsteht bei Verwendung von Iso-itaconsäureester; ich bezeichne sie als

I. Die *α*-Methyl-*α*-phenyl-*δ*-dimethyl-fulgensäure.

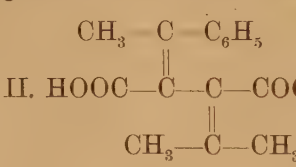
Sie hat unter Beibehaltung der Konfiguration des Iso-itaconsäureesters folgende Formel:



Smp. 221—223°.

Sie wurde von mir durch Kondensation von Ester und Keton mit 2 Mol. Natriumäthylat in Äther in guter Ausbeute erhalten.

Bei der Anwendung von Itaconsäureester erhielt ich dagegen ein Gemisch von zwei Säuren, von denen die eine identisch ist mit der obigen Fulgensäure (Formel I), während die andere, die ich aus später zu erörternden Gründen[1]) *α*-Methyl-*α*-phenyl-*δ*-dimethyl-allo-fulgensäure nenne, unter Beibehaltung der Itaconsäure-Konfiguration die Formel II hat:



II. Smp. 208—210°.

Ich erhielt dieses Gemisch von Säure II und I, ganz gleich, ob ich in ätherischer oder alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat kondensierte, auch durch Anwendung eines Überschusses von Aceton wurde kein anderes Resultat erhalten.

Es muß erwähnt werden, daß bereits Heun[2]), der isoesterhaltigen Itaconsäureester mit Aceton kondensierte, ganz die gleichen Gemische von Säuren erhielt wie ich, sie aber nicht zu trennen vermochte, daß ferner Rose[3]) bei Anwendung reinen Itaconsäureesters nur die Säure II, die Allosäure, isolierte und näher untersuchte, während ihm Säure I, deren Eigenschaften er noch nicht kannte, entgangen sein dürfte.

Die beiden Fulgensäuren sind farblos und in ihrem Verhalten in Lösungen einander sehr ähnlich. Sie lassen sich, wie die Methyl-phenyl-itaconsäuren, am besten durch Überführen in

---

[1]) S. Seite 87.
[2]) Diss., Leipzig 1897, 29.
[3]) Diss., Leipzig 1903, 31.

die Bariumsalze und durch deren Löslichkeitsdifferenz in heißem Wasser trennen. Die leichter löslichen Bariumsalze enthalten die Fulgensäure, die schwerer löslichen Bariumsalze die Allofulgensäure. Bei der Oxydation der Natriumsalze mit Kaliumpermanganat zeigt sich keine Differenz zwischen den beiden Isomeren. Sie geben beide Acetophenon und Oxalsäure. Der Nachweis von Aceton war bei der kleinen Menge, in der es entstehen konnte, nicht zu führen. Trotzdem ist die Konstitution der Säuren durch die Oxydation sicher bewiesen.

Eine charakteristische Verschiedenheit zeigen die Säuren in ihrem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Mit dieser gibt die Allofulgensäure schwach hellgelbe Färbung; die Fulgensäure aber intensiv violette Färbung.

Da aus dem Iso-itaconsäureester nur die Fulgensäure (I) entsteht, so mußte man annehmen, daß in ihr die Konfiguration der Isosäure erhalten geblieben war; diese Annahme ist durch das gleiche Verhalten des Ausgangsmaterials und des daraus entstandenen Produktes gegen Schwefelsäure bewiesen. Die violette Farbreaktion ist also ein direkter Konfigurationsbeweis für die Fulgensäure, ihr Ausbleiben bei der Allofulgensäure in Verbindung mit deren Entstehung ein direkter Beweis für die Formel II, die wir dieser Säure erteilt haben.

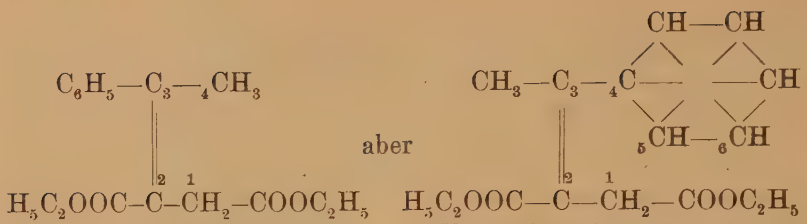
Vergleichen wir die hier erörterten Tatsachen mit den für die beiden α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgensäuren[1]) gefundenen, so ergibt sich ganz allgemein, daß die Konfigurationen der Methyl-phenyl-itaconsäuren auch in ihren Derivaten, den Fulgensäuren, erhalten bleiben.

Die Kondensation des Isosäureesters mit Aceton vollzieht sich nicht nur, wie oben erwähnt, in einheitlicher Weise, sondern auch in sehr guter Ausbeute. Es wird fast nichts mehr vom angewandten Ester zurückgewonnen, aber auch dessen Verseifungsprodukte, isoestersaures Natrium und isosaures Natrium, wurden niemals im Reaktionsgemisch vorgefunden.

Anders bei der Kondensation mit Itaconsäureester. Hier enthielt das Reaktionsgemisch die Natriumsalze der beiden Fulgensäuren in nicht sehr guter Ausbeute, und wenn in Alkohol kondensiert wurde, noch das Natriumsalz der Itaconsäure in nicht geringer Menge.

Dieser Unterschied ist entschieden dadurch zu erklären, daß die räumliche Nähe der Phenylgruppe und der reagierenden CH_2-Gruppe bei dem Itaconsäureester eine Erschwerung der Reaktion durch sterische Hinderung bedingt:

[1]) Siehe S. 74 ff.



Methyl-phenyl-iso-itaconsäureester. Methyl-phenyl-itaconsäureester.

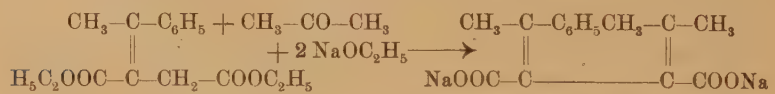
Der hierdurch hervorgerufene langsamere Verlauf der Reaktion mit Aceton bei dem Itaconsäureester erklärt nun auch, warum hier neben dem Derivat der Itaconsäure dasjenige der Isosäure gefunden wird.

Hier hat das vorhandene Natriumäthylat hinreichend Zeit, auf den Itaconsäureester zu wirken, und ich brauche nur auf meine Ausführungen im ersten Abschnitt dieser Abhandlung[1]) zu verweisen, um die merkwürdigen Umlagerungen in Erinnerung zu bringen, die hierbei auftreten können.

Es ist als sicher anzunehmen, daß auch hier der Itaconsäureester analog dem Vorgang auf Seite 33 teilweise in Isosäureester und isoestersaures Natrium umgewandelt wird, und daß diese Produkte ihrerseits sich dann mit Aceton kondensieren.

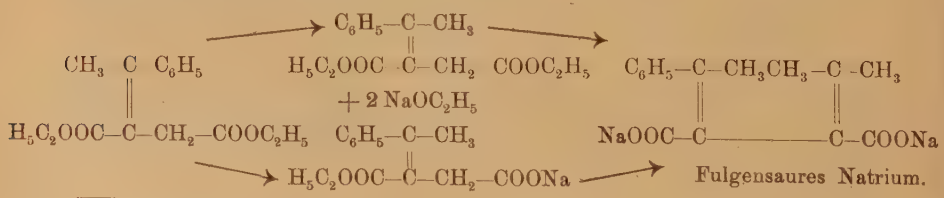
Ich will alle Vorgänge bei Anwendung des Itaconsäureesters in mehrere Reaktionen auseinanderlegen und kurz formulieren:

I. Kondensation des Itaconsäureesters mit Aceton und Bildung des Natriumsalzes der Allofulgensäure:



Allofulgensaures Natrium.

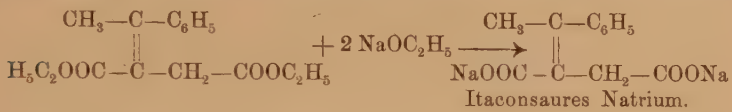
II. Umwandlung des Itaconsäureesters in Isosäureester und isoestersaures Natrium und Kondensation dieser Produkte mit Aceton unter gleichzeitiger Verseifung:



Fulgensaures Natrium.

[1]) Siehe Seite 33 ff. u. 37 ff.

III. Verseifung des Itaconsäureesters zu itaconsaurem Natrium, das in Alkohol unlöslich ist, ausfällt und so der Reaktion mit Aceton verloren geht:



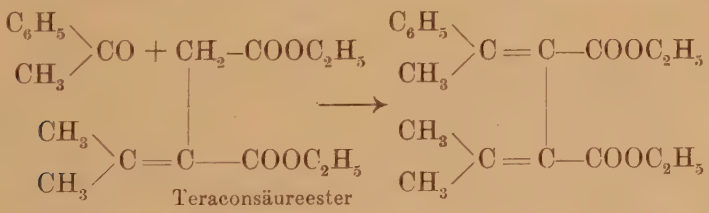
Itaconsaures Natrium.

Es sei hier betont, daß der Einwand, es könne vielleicht ein Gemisch der beiden Ester statt reinen Itaconsäureesters angewandt worden sein, dadurch entkräftet wird, daß schon durch die Darstellungsweise eine Verunreinigung des Esters mit Isosäureester ausgeschlossen ist.[1])

Ferner ergab aber derselbe Ester, mit Piperonal kondensiert, nur das eine Isomere, die Piperonyl-allofulgensäure. Damit ist ebenfalls bewiesen, daß er völlig rein war. Dieser Unterschied zwischen dem Verhalten des Esters mit Piperonal und mit Aceton läßt aber auch den Schluß zu, daß sich der Aldehyd Piperonal leichter mit den Itaconsäureestern kondensiert, wie das Keton Aceton.

Ein solcher Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen Ketonen und Aldehyden wurde bereits von Stobbe[2]) beobachtet.

Nachdem ich nunmehr festgestellt hatte, daß zwei stereoisomere Fulgensäuren bei der Kondensation von Aceton mit den beiden stereoisomeren Itaconsäureestern entstehen, war es von Interesse, zu erfahren, ob nicht auf einem anderen Wege, nämlich durch Kondensation von Acetophenon mit dem Teraconsäureester nach dem Schema



Teraconsäureester

ebenfalls die beiden isomeren Fulgensäuren erhalten werden könnten.

Die Kondensation von Acetophenon mit Teraconsäureester ist bereits von Rose[3]) mit 2 Mol. Natriumäthylat in Alkohollösung in ganz analoger Weise wie bei den von mir ausgeführten Synthesen vorgenommen worden. Rose berichtet, daß nur eine Säure entsteht, die mit der oben beschriebenen Allofulgensäure identisch ist.

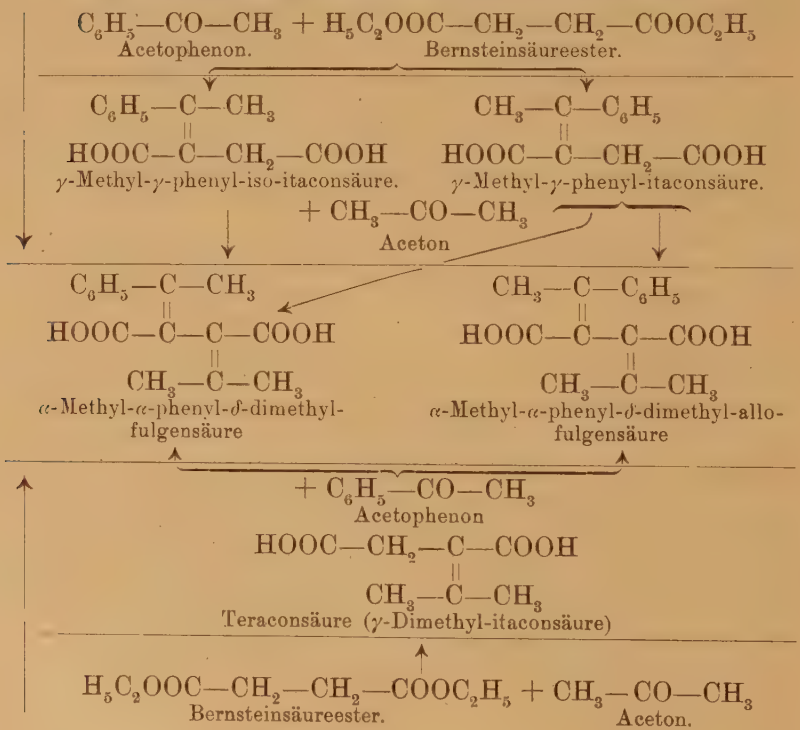
[1]) Siehe S. 26 f.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 37, 2234.
[3]) Diss. Leipzig 1903, p. 44.

Auf Grund meiner Kenntnis von der Beständigkeit der beiden Isomeren erschien es mir eigentümlich, daß in diesem Falle, wo doch theoretisch gleiche Möglichkeit für die Bildung beider Fulgensäuren vorhanden war, nur eine von ihnen entstehen sollte. Da ich im Besitz eines so scharfen analytischen Reagenzes auf die von Rose nicht gefundene Fulgensäure war, mußte sich leicht nachprüfen lassen, ob diese Säure wirklich nicht bei der Reaktion entstanden war. Ich brauchte nur das von Rose hinterlassene Belegpräparat zu untersuchen, das mir von Herrn Professor Dr. Stobbe zur Verfügung gestellt wurde.

Hier zeigte sich nun, daß in der von Rose dargestellten Allofulgensäure die Fulgensäure in so großer Menge vorhanden war, daß sie nicht nur mit der äußerst scharfen Schwefelsäurereaktion nachgewiesen werden konnte, sondern sich sogar in einer kleinen Portion isolieren ließ.

Es läßt sich also jetzt die Entstehung der beiden Trimethyl-phenyl-fulgensäuren auf zwei verschiedenen Wegen erzielen, die zur besseren Übersicht in Formeln dargestellt sein mögen:

Die Entstehung der beiden Trimethyl-phenyl-fulgensäuren.

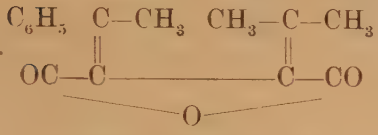


Aus den beiden Trimethyl-phenyl-fulgensäuren entstehen durch Behandeln mit Acetylchlorid die Anhydride:

Die Trimethyl-phenyl-fulgide.

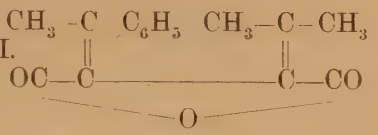
Sie besitzen demnach folgende Formeln:

I.



α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgid.
Smp. 112—113°.

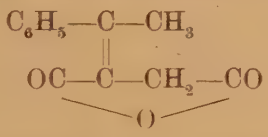
II.



α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-allo-fulgid.[1])
Smp. 132—133°.

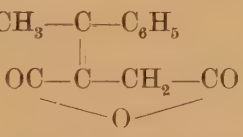
Auch hier sind die Differenzen in den Eigenschaften größer als bei den Fulgensäuren, sodaß die verschiedene Löslichkeit der Anhydride (z. B. in Äther) zur Trennung der Isomeren gut zu benützen ist. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhalten sich die Fulgide genau wie die Fulgensäuren.

Eigentümlich ist der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten der Fulgide und denen der entsprechenden Itaconsäureanhydride. Die letzteren haben folgende Formeln und Schmelzpunkte:



Methyl-phenyl-iso-itaconsäure-anhydrid.
Smp. 135°.

und



Methyl-phenyl-itaconsäure-anhydrid.
Smp. 112—114°.

Vergleicht man diese Formeln mit den Formeln I und II, so findet man, daß durch Eintritt der gleichen Gruppe bei den beiden Verbindungen genau die entgegengesetzte Wirkung in bezug auf die Schmelzpunktwerte hervorgebracht wird. Man muß also der räumlichen Stellung der Phenylgruppe einen außerordentlich großen Einfluß auf den Schmelzpunkt dieser Verbindungen zuschreiben.

Die Körperfarben der beiden Fulgide sind wesentlich von einander verschieden:

Trimethyl-phenyl-fulgid	Trimethyl-phenyl-allo-fulgid
farblos (mit gelbem Schein).	schwefelgelb.

Die Differenz in der Körperfarbe kann sogar zu sicheren Schlüssen auf Anwesenheit der beiden Isomeren in Anhydrid-

[1]) Rose, l. c. S. 32.

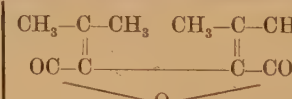
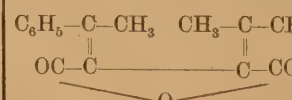
kristallgemischen benützt werden. Es ist bemerkenswert, daß das Allofulgid, bei dem sich die Phenylgruppe in großer Nähe der einen Äthylengruppe befindet, eine so bedeutend intensivere Färbung zeigt. Auch wenn man beide Fulgide aufs feinste pulverisiert, bleibt die verschiedene Körperfarbe erhalten.

Die Lösungsfarben der beiden Fulgide hingegen, die an Chloroformlösungen studiert wurden, zeigen keine Unterschiede mehr. Vielleicht, daß bei der immerhin sehr geringen Farbkraft der Isomeren die feinen Unterschiede in Lösung nicht mehr zur Geltung kommen. Ich untersuchte gleichstarke Lösungen im Spektralapparat, fand aber für beide Isomeren völlig gleiche Absorption. Auch durch photographische Aufnahmen der betreffenden Spektra ließ sich nur völlig gleiche Wirkung beider Fulgide konstatieren.

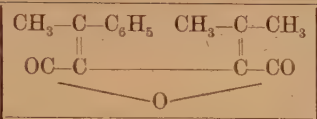
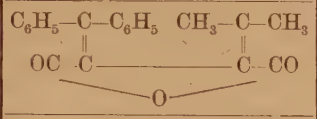
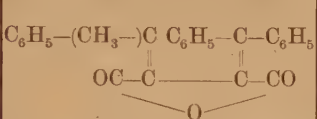
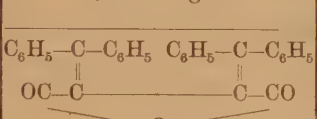
Auch hier enthalten die Absorptionsspektren der $\frac{n}{32}$ Chloroformlösungen beider Fulgide eine fortlaufende Bande im Violett. Die Zahlen in den folgenden Tabellen haben dieselbe Bedeutung wie bei der Tabelle der Piperonylfulgide (Seite 77).

	Trimethyl-phenyl-fulgid	Trimethyl-phenyl-allo-fulgid
Schmelzpunkt	112—113°	132—133°
Körperfarbe	ganz schwach gelblich	schwefelgelb
Beginn der Absorption . .	bei λ 418	bei λ 418
Totale Absorption	„ λ 412	„ λ 412

Die Stärke des Absorptionsspektrums bei äquimolekularen Lösungen kann auch hier wieder dazu dienen, den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Lösungsfarben der Fulgide zu bestimmen.[1])

			Absorption des Spektrums. Anfang:	Total:
1. α,δ-Tetramethyl-fulgid. Stobbe und Lenzner, Ber. 38, 3678.		farblos	—	—
2. α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgid. Diese Abhandlung.		schwach gelblich	418	412

[1]) Die Bestimmung der Absorptionsbanden der Fulgide 1, 4 und 6 wurde unter den oben erwähnten Bedingungen von Herrn Badenhausen ausgeführt, der mir seine Resultate in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

			Absorption des Spektrums. Anfang:	Total:
3. α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-allo-fulgid. Diese Abhandlung.		schwefelgelb	418	412
4. α-Dimethyl-δ-diphenyl-fulgid. Stobbe, Ber. 38, 3680.		zitronengelb	487	463
5. α-Methyl-α,δ-triphenyl-fulgid. C. Kohlmann, Diss. 1904, S. 37. Konfiguration unbekannt.		dunkelrot	nicht bestimmt	
6. α,δ-Tetraphenyl-fulgid. Stobbe und Lenzner, Ber. 38, 3681.		blutrot	599	578

Es zeigt sich, daß die Lösungsfarbe dieser Fulgide lediglich von der Zahl der vorhandenen Phenylgruppen abhängt, daß hingegen die Methylgruppen keinerlei farbvertiefende Wirkung haben.

Das Verhalten der beiden stereoisomeren Trimethyl-phenyl-fulgide gegen Licht und Wärme.

Auch bei diesen beiden Verbindungen wurden zahlreiche Umlagerungsversuche ausgeführt und hierbei wurde konstatiert, daß Belichtung in jodhaltiger Chloroformlösung und Erwärmen in Lösungsmitteln, wie Xylol, in gleicher Weise wirken.

Das Fulgid lagert sich stets ziemlich leicht in das Allofulgid um, daneben findet sich noch ein höherschmelzendes farbloses Anhydrid, aber immer nur in geringer Menge.

Das Allofulgid hingegen ist bei Umlagerungsversuchen viel beständiger, aber immerhin entsteht aus ihm in nachweisbarer Menge dasselbe höherschmelzende Anhydrid wie aus dem Fulgid. Dagegen wurde aus dem Allofulgid niemals auch nur die kleinste Menge Fulgid gebildet, das doch sonst sehr leicht durch die Schwefelsäurereaktion aufgefunden werden könnte.

Entstand jedoch durch eine Spur Feuchtigkeit in den für die Belichtungen hergestellten Chloroformlösungen die Säure, so wurde auch bei Lösungen des Allofulgids stets nur die Fulgensäure erhalten.

Von den Säuren ist also unter den angegebenen Bedingungen die Fulgensäure beständiger als ihr Isomeres.

Bei den Fulgiden hingegen verhält es sich umgekehrt. Hier ist nach den obigen Resultaten folgende Reihenfolge in der Stabilität zu verzeichnen:

Körperfarbe	Namen	Schmelzpunkt	Beständigkeit
Ganz schwach gelblich	Fulgid	112—113°	sehr labil
↓	↓	↓	↓
schwefelgelb	Allo-fulgid	132—133°	labil
↓	↓	↓	↓
Farblos	Iso-fulgid	162—164°	stabil

Es ist bemerkenswert, daß sich reziproke Umlagerungen nicht feststellen ließen.

Infolge der Fähigkeit des Fulgids, in die beiden anderen Isomeren überzugehen, aber nicht aus ihnen zu entstehen, habe ich es einfach mit Fulgid bezeichnet, und dann auch bei den anderen Produkten aus dem Isosäureester die gleiche Nomenklatur angewandt. Für sämtliche Fulgenderivate aus dem Itaconsäureester habe ich dann das Präfix „Allo“ gewählt, wenn auch nicht immer so wie hier nachgewiesen werden konnte, daß diese Derivate auch als sekundäre Umwandlungsprodukte der Fulgide resp. Fulgensäuren entstehen können.

Das höher schmelzende, farblose, stabile Umlagerungsprodukt wird hier wie auch sonst von Stobbe und seinen Schülern mit Iso-fulgid bezeichnet.

Das „α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-iso-fulgid“

wurde nur in sehr kleinen Mengen erhalten, sodaß es nicht so eingehend wie das Piperonyl-iso-fulgid untersucht werden konnte. Es ist aber schon durch seine viel geringere Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln wie durch seine Entstehungsweise, seine Farbe und seinen höheren Schmelzpunkt (162—164°) als Analogon zu den vielen bei anderen Fulgiden gefundenen Isofulgiden charakterisiert.

Es gewinnt dadurch an Interesse, daß sich seine Entstehung durch sterische Formeln nicht ausdrücken läßt, da bei den Trimethyl-phenyl-fulgiden nur zwei Stereoisomere möglich und bereits bekannt sind, die eingehend von mir untersucht wurden.

Die Frage der Konstitution des Isofulgids habe ich bereits bei der Piperonylreihe besprochen, sodaß ich hier nicht nochmals darauf einzugehen brauche.[1])

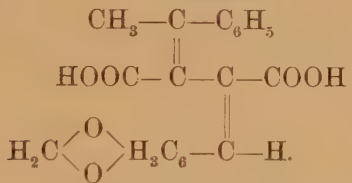
[1]) S. Seite 79.

Experimenteller Teil.

A. Die Produkte der Einwirkung von Piperonal auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester.

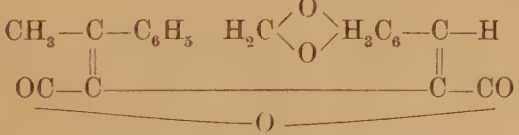
1. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure-diäthylesters mit Piperonal.

Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-allo-fulgensäure und des Allo-fulgids



Smp. 201—202°, farblos.

Die Darstellung dieser Säure aus dem Itaconsäureester und Aceton durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ist bereits von Rose[1]) unternommen worden, der auch das Anhydrid der Säure, das α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-allo-fulgid zuerst erhielt:



Smp. 201—202°, Farbe schwefelgelb.

Beide Produkte sind von Rose[1]) bereits eingehend beschrieben worden. Ich berichte daher hier über die von mir weiter hinzugefügten Beobachtungen. So zeigte das Allofulgid keineswegs die von Rose angeführte große Löslichkeit in Acetylchlorid. Ich konnte feststellen, daß selbst in der 7—8fachen Menge auch bei längerem Erwärmen fast alles Anhydrid ungelöst bleibt, daß aber auch die ungelöste Portion nur aus Anhydrid besteht. Auch in Äther sind die Anhydridkristalle entgegen Roses Angaben ziemlich wenig löslich. Ich versuchte auch ein neues

[1]) Diss. Leipzig 1903, p. 36.

Kondensationsverfahren. Den Verlauf dieser Kondensation von Piperonal und Acetophenon durch festes Natriumäthylat in absolutem Äther genau zu schildern, wäre vielleicht zu ausführlich, es sei nur erwähnt, daß unter diesen Bedingungen ein dunkelrotes Säureöl entsteht, aus dem bei der Einwirkung von Acetylchlorid einmal eine ganz kleine Portion schön violetter Kriställchen vom Smp. 196—199° erhalten wurde. Doch wurden diese Nädelchen nur einmal gefunden. Durch Behandeln mit Barythydrat wurde eine kleinere Portion Allofulgensäure aus den Ölen isoliert, die, wie der Schmelzpunkt ergab (201—202°), völlig rein war. Beim Anhydrisieren dieser Säure mit Acetylchlorid entstanden ebenfalls scharf bei 201—202° schmelzende Fulgidkristalle, die jedoch ziegelrot gefärbt erschienen, beim Pulvern aber goldgelbe Farbe bekamen. Sowohl die Lösungen dieser ziegelroten Kristalle als auch solche der goldgelben Portion wurden im Spektralapparat untersucht, jedoch ergaben sie völlig identische Werte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bereits im allgemeinen Teil angegeben worden.[1])

Versuche, das Allo-fulgid umzulagern.

Zunächst durch Einwirkung von Licht:

1. Eine Lösung von 0,1 g Anhydrid in Chloroform ohne Jodzusatz bleibt bei 3 Wochen Belichtung unverändert.

2. 3 g Anhydrid (Smp. 201—202°) + 4% Jod in absolutem Chloroform gelöst, in dünnen Röhren belichtet. Nach 8 Tagen ist die Jodfärbung verschwunden und kehrt auch bei achttägiger Aufbewahrung der hellgelben Lösung im Dunkeln nicht wieder. Daher wurde nochmals etwas Jod zugesetzt, das nach einer weiteren Belichtung von 8 Tagen ebenfalls verschwunden war. Nun wurde die Lösung mit Natriumthiosulfat behandelt, um etwa noch vorhandene Spuren freien Jods zu entfernen und das Lösungsmittel abgeblasen. Der zurückbleibende gelbe Kristallkuchen ließ sich durch Behandeln mit absolutem Äther zerlegen in das schwerer lösliche Isofulgid und in ein leicht lösliches, gelbes Gemisch von niedriger schmelzenden Produkten, die wieder belichtet ebenfalls das in Äther schwer lösliche hochschmelzende, schwächer gelbe Isofulgid gaben. Das Isofulgid wird aus Chloroform oder Äther umkristallisiert und besteht dann aus schwachgelben Kristallen, die bei 268—270° schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung geben. Es wird später mit dem aus der Isoitaconsäurereihe entstehenden Produkt weiter besprochen werden.

[1]) S. Seite 77.

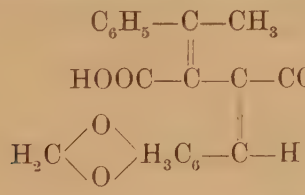
Dasselbe Produkt wurde auch teilweise bei folgenden Versuchen durch Einwirkung von Wärme erhalten (von denen nur Beispiele beschrieben werden).

3. 4 g Anhydrid (Smp. 201—202°) wurden mit der 5fachen Menge Naphtalin zusammengeschmolzen und in einem Kölbchen am Steigrohr auf einem Sandbade zunächst 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt, eine Probe ergab noch kein in Äther unlösliches Produkt. Deshalb wurde noch 7 Stunden weiter erhitzt und dann das Naphtalin (in $2^1/_2$ Tagen) auf dem Dampfbade absublimiert. Aber auch jetzt löst sich die zurückbleibende spröde, durchsichtige, glasige Masse völlig in Äther, desgleichen in Eisessig. Aus letzterer Lösung fällt Wasser ein grünlich gelbes Pulver von sehr unscharfem Schmelzpunkt (ca. 120°). Werden aber von diesem gelben Produkt kleinere Portionen (ca. 0.8—1.6 g) nochmals mit Naphtalin einige Stunden erhitzt, so entsteht stets ca. $^1/_8$ der angewandten Menge an Isofulgid.

4. Ein Teil des durch Naphtalin noch nicht völlig umgelagerten Produktes mit der 3fachen Menge Phenanthren erhitzt (im Metallbad auf 240 – 250°) gibt neben viel schwarzen zersetzten Produkten nur niedrig bei 180—190° unscharf schmelzendes Pulver und keinen höher schmelzenden Körper. Diese Produkte geben ebenso, wie die bei 3 erhaltenen Reste durch wiederholtes Erhitzen mit Naphtalin und zuletzt durch Belichtung in Chloroformlösung mit Jod kein Isofulgid mehr. Sie bestehen aus nicht charakterisierbaren Zersetzungsprodukten.

2. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäurediäthylesters mit Piperonal.

Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgensäure.



4,5 g Piperonal und 8 g Ester werden in etwas Äther gelöst und zu einer in Eiskochsalzmischung gekühlten Suspension von 2 Mol. Natriumäthylat in Äther langsam zugegeben. Die Mischung scheidet in $5^1/_2$ Tagen große Mengen eines fast farblosen Natriumsalzes ab; sie wird mit Wasser versetzt und im Hagemannschen Apparat ausgeäthert. Die wässerige alkalische Lösung wird mit Salz-

säure angesäuert und das milchig ausfallende saure Produkt mit Äther extrahiert. Das beim Eindunsten dieser Lösung hinterbleibende gelbe Öl wird, da es nur sehr langsam erstarrt, mit überschüssiger Barytlauge gekocht und das entstandene schwachgelbe körnige Bariumsalz mit Alkohol ausgezogen. Aus dem wässerigen Filtrat wird ein löslicher saurer Bestandteil in geringer Menge ausgefällt, der aber auch mit Acetylchlorid kein kristallinisches Produkt liefert. Das schwer lösliche Bariumsalz wird mit Salzsäure angerieben und die dabei gebildete Säure mehrmals aus Eisessig und Wasser umkristallisiert. Man erhält schwachgelbe Kriställchen, die bei 196—198° unter Gelbfärbung (schon von ca. 160° an) und Zersetzung schmelzen. Beim Umkristallisieren aus Eisessig färbt sich die Lauge immer stark gelb, was auf Bildung des Fulgids zurückzuführen ist.

Die Säure ist in Äther ziemlich schwer löslich, auch in Chloroform schwerer löslich als das Isomere. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich tief malachitgrün. Die Analyse der Säure liefert (analog derjenigen anderer Fulgensäuren)[1]) Werte, die wenig gut mit den theoretischen übereinstimmen.

I. 0,1390 g Substanz gaben 0,3420 g CO_2 und 0,0594 g H_2O
II. 0,1413 g „ „ 0,3477 g CO_2 „ 0,0619 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 68,16 %	67,10	67,11
H = 4,58 %	4,78	4,90
O = 27,26 %	—	—

Daher wurde die Säure nochmals aus dem reinen Anhydrid dargestellt.[2])

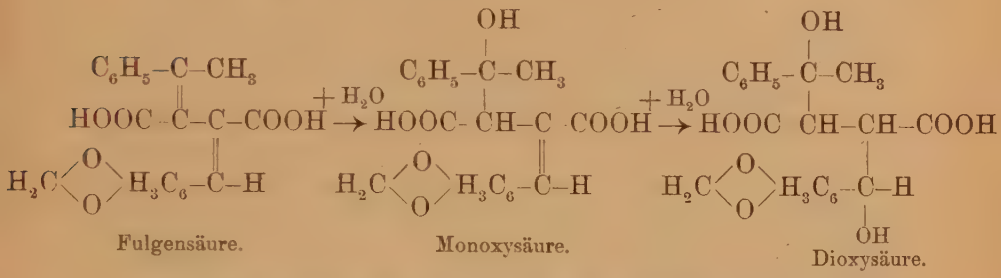
0,5 g Anhydrid wurde mit Barythydrat gekocht und das entstandene fast weiße (etwas gelbliche) Bariumsalz zersetzt. Die erhaltenen nur sehr schwach gelblichen Kristalle schmelzen selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 196—198° unter Erweichen. Sie geben aber ebenfalls bei der Analyse schlecht stimmende Werte.

0,1403 g Substanz gaben 0,3411 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

	Berechnet für			Gefunden:
	Fulgensäure $C_{20}H_{16}O_6$:	Monooxysäure $C_{20}H_{18}O_7$:	Dioxysäure $C_{20}H_{20}O_8$:	
C	68,16 %	64,85 %	61,82 %	66,31 %
H	4,58 %	4,90 %	5,19 %	5,17 %
O	27,26 %	30,25 %	32,98 %	—

[1]) Rose und a. a. O.
[2]) Siehe die gut stimmende Analyse des Anhydrids S. 94.

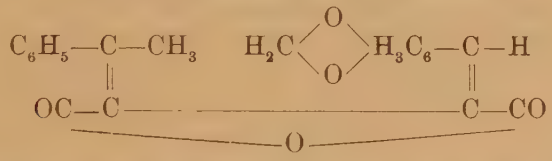
Es darf auch hier wie bei so vielen analogen Fulgensäuren[1]) angenommen werden, daß die Säure teilweise mit einer Oxysäure vermengt ist. Es lassen sich verschiedene solcher Oxysäuren aus der Fulgensäure ableiten, z. B.:



Natürlich kann die Anlagerung von Wasser an die Doppelbindungen in der verschiedensten Weise vor sich gehen.

Das Anhydrid der α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgensäure ist

Das α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgid.



Übergießt man die Säure mit der 8fachen Menge Acetylchlorid, so löst sie sich bei gelindem Erwärmen unter Gelbfärbung. Sie wird dann über Natronkalk von Acetylchlorid befreit, wobei ein gelber Kristallbrei zurückbleibt, der sich aus verdünnter Essigsäure umkristallisieren läßt.

Das Anhydrid bildet büschelförmig vereinigte Nadeln von grünlichgelber Farbe, es schmilzt bei 159—161° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure intensive gelbgrüne Färbung. Über die spektroskopische Untersuchung der Lösungsfarbe des Fulgids ist bereits im allgemeinen Teil berichtet worden.[2]) Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform (aber weniger leicht wie das Isomere), Essigester, schwerer in Äther, noch schwerer in hochsiedendem und leichtsiedendem Petroläther.

---

[1]) Rose, l. c. S. 16.
[2]) S. S. 77.

Analyse: 0,1444 g Substanz gaben 0.3798 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C = 71,83 %	71,73 %
H = 4,22 %	4,21 %
O = 23,95 %	—

Versuche, das Fulgid umzulagern.

I. Durch Licht (in jodhaltiger Chloroformlösung).

1. Eine Lösung von 0,6 g Anhydrid (Smp. 169—171°) + 4 % Jod in reinem Chloroform wird ca. 6 Wochen lang im Frühjahr belichtet. Die braune Lösung wird mit Natriumthiosulfat von Jod befreit und die hellgelbe Lösung abgeblasen. Es bleibt ein gelbes durchsichtiges Öl, das bald zäher wird und beim Anreiben mit Äther ca. 0,3 g schwachgelbliches Pulver von etwas unscharfem Smp. 268—270° abscheidet. Das Filtrat wird hier, wie bei anderen Portionen gleicher Behandlung, weiter belichtet und gibt wieder das hochschmelzende Produkt. Die Umlagerung geht hier viel schneller und vollständiger vor sich als beim Isomeren. Bei einer Wiederholung des Versuches im Sommer verschwand auch hier die Jodfärbung völlig.

II. Durch Wärme.

2. 0,3 g Anhydrid + 2 g Naphtalin am Steigrohr im Metallbad auf 230° erhitzt gibt nur verkohltes Produkt.

3. 0,2 g Anhydrid + 1 g Phenanthren am Steigrohr im Metallbad auf ca. 300° erhitzt (20 Min.) verkohlt nicht und gibt beim Behandeln mit Äther viel schwachgelbes, unlösliches, unscharf bei 260° schmelzendes Pulver, das sich leicht reinigen läßt und dann auch bei ca. 268° schmilzt.

Die Hauptmenge des Umlagerungsproduktes wurde nach 1. dargestellt, da hier die geringsten Verluste zu befürchten waren.

Übersicht über die Umlagerungsversuche mit den beiden Fulgiden.

Man erhält

Aus Fulgid:	Aus Allofulgid:
a) Durch Belichten mit Jod: das Isofulgid.	a) Durch Belichten mit Jod: das Isofulgid.
b) Durch Erhitzen:	b) Durch Erhitzen:
I. mit Naphtalin: kein Isofulgid, sondern verkohlte Massen.	I. mit Naphtalin: das Isofulgid in guter Ausbeute.
II. mit Phenanthren: Isofulgid in guter Ausbeute.	II. mit Phenanthren; kein Isofulgid, dagegen verkohlte Massen.

Die auf allen hier beschriebenen Wegen erhaltenen Isofulgidportionen sind identisch, sie schmelzen alle bei 268—270°, ihre Gemische, z. B. diejenigen aus durch Belichtung und aus durch Erwärmen erhaltenem Isofulgid, zeigen keine Schmelzpunktsdepression.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei den einzelnen Portionen gleich. Es wurde bei keiner die Anwesenheit von Kristallflüssigkeit konstatiert. Alle geben mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche gelbgrüne Färbung.

3. Das „*α*-Methyl-*α*-phenyl-*δ*-piperonyl-iso-fulgid".

Darstellung und Eigenschaften, wie oben geschildert. Schmelzpunkt 268—270° unter Zersetzung und Dunkelfärbung. Körperfarbe schwachgelb. Lösungsfarbe in Chloroform desgleichen. Das fein pulverisierte Isofulgid ist manchmal stark elektrisch. In Chloroform sehr leicht löslich, in Anisol beim Erwärmen leicht löslich, in Äther schwer löslich, beim Erhitzen etwas mehr, in Alkohol wenig löslich.

Umkristallisierbar aus Äther, Chloroform oder Anisol.

Analyse: I und II aus Fulgid gewonnene Substanz,
III „ Allofulgid „ „

I. 0,1478 g Substanz gaben 0,3918 g CO_2 und 0,0537 g H_2O
II. 0,1503 g „ „ 0,3949 g CO_2 „ 0,0542 g H_2O
III. 0,1420 g „ „ 0,3720 g CO_2 „ 0,0515 g H_2O.

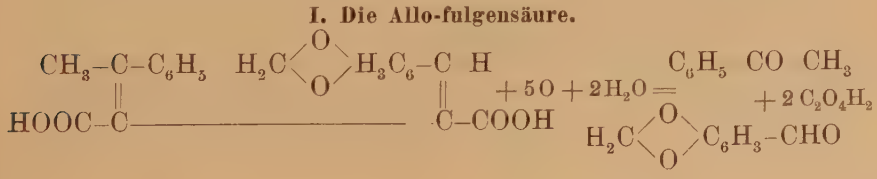
Berechnet für		Gefunden:		
$C_{20}H_{14}O_5$:	$C_{20}H_{12}O_5$:	I.	II.	III.
C = 71,83 %	72,29 %	72,30 %	71,66 %	71,45 %
H = 4,22 %	3,61 %	4,06 %	4,03 %	4,06 %
O = 23,95 %	—	—	—	—

Molekular-Gewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung nach Beckmann:

Substanz	Chloroform-Lösung	Siedepunktserhöhung	Mol.-Gew.	
			Berechnet	Gefunden
0,0803 g	29,96 g	0,028°	334	345

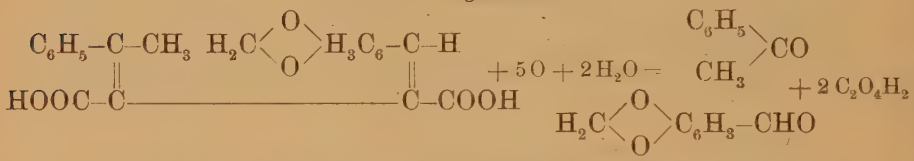
Oxydation der drei isomeren Piperonyl-fulgensäuren.

I. Die Allo-fulgensäure.



0,0637 g Allofulgid (Smp. 201—202°) werden in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst (unter schwachem Erwärmen). Nach Einleiten von Kohlensäure wird die sodaalkalische Lösung auf 0° abgekühlt und mit einer 5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die erste Portion (ca. $^1/_3$) wird in ca. 10 Minuten völlig reduziert. Schon bei den ersten Tropfen tritt Acetophenongeruch auf, und später daneben deutlich Piperonalgeruch. Nach einer halben Stunde sind die 5 Atome Sauerstoff verbraucht. Nun wird der abgeschiedene Braunstein abfiltriert und ebenso wie das Filtrat ausgeäthert. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Flüssigkeit ist ein gelbes Öl, vermischt mit kleinen Kristallen. Er riecht stark nach Acetophenon und gibt mit ammoniakalischer Silberoxydlösung Silberspiegel (Piperonal). Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden; dieselbe wurde wahrscheinlich sofort weiter oxydiert.

II. Die Fulgensäure.



Die Oxydation von 0,0490 g Fulgid, in Natronlauge gelöst, und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde genau in der gleichen Weise wie bei I vorgenommen. Die Reduktion des Kaliumpermanganates verlief langsamer wie bei I. Es wurde Acetophenon durch starken Geruch, Piperonal durch Geruch und Silberreaktion nachgewiesen, Oxalsäure nicht gefunden.

III. Die Isofulgensäure

(als Natriumsalz dargestellt durch Auflösen des Isofulgids in Natronlauge).

Angewandte Fulgidmenge: 0,0539 g.

Auch hier wurde dasselbe Verfahren wie oben angewandt. Sehr langsame Reduktion des Kaliumpermanganats. Weder im Anfang noch später eine Spur von Acetophenon- oder Piperonalgeruch. Der Ätherauszug der alkalischen Reaktionsflüssigkeit hinterläßt nur eine Spur Rückstand von empyreumatischem Geruch. Aus der angesäuerten wässerigen Lauge wird dagegen viel gelbe, pulverige Substanz erhalten, die sehr unscharf von 200—230° schmilzt und mit Acetylchlorid wieder das unveränderte Isofulgid (Smp. 268—270°) gibt, also unveränderte Isofulgensäure. Demnach nur geringe, aber völlige Zersetzung.

Bromierung der drei isomeren Piperonyl-fulgide.

Zur qualitativen Vergleichung der Additionsfähigkeit.

Die drei Fulgide werden in Chloroformlösung zunächst mit der 2 Atomen entsprechenden Menge Brom im hellsten Sonnenlicht versetzt. Nachdem diese absorbiert worden ist, was bei den einzelnen Anhydriden verschieden lange dauert, wird nochmals die gleiche Menge Brom zugegeben; nach längerem Stehen wird das Chloroform abgeblasen und die zurückbleibenden Kristalle mit Benzol, Äther etc. gereinigt und untersucht.

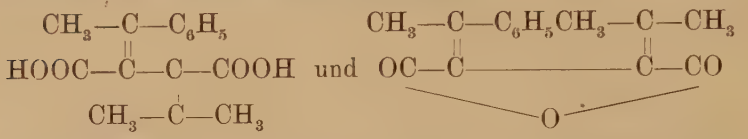
α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-allo-fulgid	α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgid	α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-iso-fulgid
Angewandte Menge: 0,290 g. Entfärbung nach Zugabe von 2 Atomen Brom in 15 Minuten unter HBr-Entwicklung.	Angewandte Menge: 0,254 g. Entfärbung nach Zugabe von 2 Atomen Brom in 15 Minuten unter HBr-Entwicklung.	Angewandte Menge: 0,257 g. Nach Zugabe von 2 Atomen Brom findet selbst nach einer Stunde keine Entfärbung der Lösung statt. Erst am nächsten Tage war das Brom unter HBr-Entwicklung absorbiert.
Bei weiterer Zugabe von 2 At. Brom Entfärbung erst nach ca. 10 Stunden. Es schieden sich beim Abblasen des Lösungsmittels bromfreie hellgelbe Kristalle vom Smp. 265° aus, die identisch mit Isofulgid waren.	Bei weiterer Zugabe von 2 At. Brom Entfärbung nach 10 Stunden. Durch Abdunsten des Chloroforms erhielt ich bromhaltige intensiv gelbe Kristalle, die nach mehrmalig. Umkristallisieren bei 240—242° schmolzen.	Bei weiterer Zugabe von 2 At. Brom Entfärbung nach weiter. 10 Stunden. Hier ergaben sich nach Aufarbeitung wie bei II ziemlich verschmierte gelbe bromhaltige Kristalle, die unscharf bei 215—220° schmolzen.

Als Verschwinden der Bromfärbung wurde in den stark gelb gefärbten Lösungen das Verschwinden der durch Brom bewirkten roten Nuance betrachtet. Eine nähere Untersuchung der Bromierungsprodukte, speziell Analyse, war wegen der schlechten Ausbeuten leider nicht durchführbar.

B. Die Produkte der Einwirkung von Aceton auf die beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureester.

1. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure-diäthylesters mit Aceton.

Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-allo-fulgensäure und des Allo-fulgids.



Es ist nötig, diese Synthese nochmals zu besprechen, da meine Resultate von denen Roses,[1]) der diese Kondensation zuerst ausgeführt hat, erheblich abweichen. Es wurden je 16 g Ester und 3,5 g Aceton in Alkohol verwendet. Zunächst wurde mit der molekularen Menge Aceton gearbeitet, nicht mit einem Überschuß (von ca. 15%) wie bei Rose; ferner wurden die entstehenden Natriumsalze stets sofort abfiltriert und für sich verarbeitet, sodaß eine Reihe von Säurefraktionen erhalten wurde.

Das etwas milchig aussehende Reaktionsgemisch hatte nach 8 Tagen im Eiskochsalzgemisch ca. 1,5 g schwachgelbes Natriumsalz abgeschieden, das isoliert und zersetzt eine ölige Säure abschied, die allmählich zu unreiner Methyl-phenyl-itaconsäure erstarrte; sie schmolz bei ca. 150° und lieferte mit Acetylchlorid das zugehörige Anhydrid (Smp. 112—114°). Mit verdünnter Schwefelsäure entstand keine Violettfärbung.

Durch Erhitzen der bräunlichen alkoholischen Mutterlauge des Natriumsalzes fallen nun weitere ca. 8 g gelbliches Salz in verschiedenen Fraktionen aus, die teilweise erst durch Verwandeln in das Bariumsalz, Reinigen desselben, fraktioniertes Kristallisieren aus Wasser, Zersetzen und Anhydrisieren der entstandenen Säuren in einheitliche Produkte zerlegt werden können. Es werden bei diesen verschiedenen Operationen erhalten:

1. Die γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure resp. deren Anhydrid in kleinen Portionen;

2. die bereits von Rose aufgefundene α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-allo-fulgensäure (Smp. 208—210°) und deren Anhydrid (gelb, Smp. 132°);

3. eine neue Fulgensäure, Smp. 221—223°, und deren farbloses Anhydrid (Smp. 112—113°). Diese letztere Säure ist mit der im nächsten Abschnitt (Kondensation des Isosäureesters mit Aceton) beschriebenen identisch und wird daher dort besprochen werden.

---

[1]) Rose, Diss. Leipzig 1903, p. 31.

Die braune, stark alkalische Alkohollauge, aus der durch Erhitzen kein Natriumsalz mehr ausfällt, wird schließlich durch Abdestillieren des Alkohols eingeengt und zersetzt durch Zugabe verdünnter Salzsäure. Die hierbei erhaltenen öligen Säuren werden durch Überführen in die Bariumsalze zerlegt in die beiden Trimethyl-phenyl-fulgensäuren, was durch die geringere Löslichkeit des allofulgensauren Bariums in Wasser gelingt.

Um die Einwirkung der Kondensationsweise auf die Entstehung der Isomeren zu erfahren, wurden auch Synthesen mit festem Natriumäthylat in Äthersuspension vorgenommen. Wenn hier auch Methyl-phenyl-itaconsäure nicht gefunden wurde, so war doch wie bei dem Versuch in Alkohol ein Gemisch der beiden Fulgensäuren entstanden, das in gleicher Weise, wie oben geschildert, zerlegt wurde.

Da Rose einen kleinen Überschuß von Aceton (von ca. 15% des berechneten einen Mol.) verwendet hatte, so wurde auch einmal genau mit den von ihm angegebenen Mengenverhältnissen und mit seiner Aufarbeitungsmethode ein Kondensationsversuch ausgeführt, aber gerade dieser lieferte besonders viel von der Fulgensäure, die Rose nicht gefunden hat.

Die Reaktionsvorgänge bei dem hier beschriebenen Versuche sind im theoretischen Teil eingehend besprochen.[1])

Die Trimethyl-phenyl-allo-fulgensäure hat die von Rose angegebenen Eigenschaften, ihr Bariumsalz ist in Wasser viel schwerer löslich als das der stereoisomeren Fulgensäure.

Durch Acetylchlorid erhielt Rose das schwefelgelbe α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-allo-fulgid, das er ebenfalls bereits eingehend untersucht hat.

Ich habe nur noch die Lösungsfarbe dieses Fulgides einer spektroskopischen Untersuchung unterworfen, deren Resultat bebereits im allgemeinen Teil angegeben wurde,[2]) und ferner Versuche angestellt, es umzulagern in isomere Fulgide.

Versuche, das Allo-fulgid umzulagern.

Bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Anhydrids wurden Versuche mit Phenanthren und Naphtalin nicht gemacht. Von den vielen kleinen Belichtungsversuchen sei nur einer geschildert, in den der Kürze halber die bei anderen Versuchen gemachten Beobachtungen eingefügt werden.

0.8 g Anhydrid (Smp. 132—133°), die keine Violettfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure gaben, wurden mit 4% Jod in reinem Chloroform gelöst und in langer Glasröhre belichtet. Nach Belichtung von 10 Tagen im Juni war die Jodfärbung in Braun

[1]) S. Seite 81—83.
[2]) S. Seite 86.

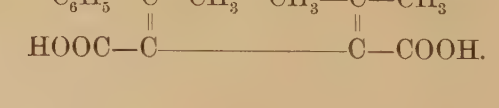
umgeschlagen. (Bei einem anderen Versuch verschwand bei Julisonne das Jod nach 2 tägiger Belichtung, kam in 24 Stunden im Dunkeln nur teilweise wieder und verschwand dann bei Belichtung wieder völlig. Nach weiteren 8 Tagen Belichtung kehrte jetzt die Jodfärbung auch beim Aufbewahren der Lösung im Dunkeln nicht mehr zurück.) Die Lösung wurde nach 10 Tagen verarbeitet, indem, wie immer, erst das Jod mit Natriumthiosulfat entfernt wurde und dann die getrocknete Lösung durch Abblasen des Chloroforms eingedunstet wurde. Es blieb ein hellgelber Kristallkuchen zurück, der sich als unverändertes Anhydrid herausstellte, das keinerlei Violettfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure gab.

Diese Kristalle wurden nun wieder gelöst und mit Jod weiter belichtet. Trotz sorgfältigen Trocknens mag aber eine Spur Wasser in der Kristallmasse geblieben sein, denn die belichtete Lösung schied bald eine kleine Menge weißer Säurekristalle aus, die roh bei ca. 217—219° schmolzen und mit konzentrierter Schwefelsäure starke Violettfärbung gaben. Es war also Fulgensäure entstanden, eine von mir mehrmals beobachtete Tatsache, daß zwar keinerlei Fulgid in der belichteten Anhydridmenge nachzuweisen ist, daß aber, wenn Säure entsteht, nur die Fulgensäure auftritt. Die ca. 4 Wochen im Sommer belichtete, hellgelb gewordene Anhydridlösung wurde nun wieder verarbeitet wie oben und die erhaltene gelbe Kristallmenge, die keinerlei Violettfärbung gab, in Petroläther umkristallisiert. Hierbei erhielt man hauptsächlich unverändertes gelbes Allo-fulgid (Smp. 132—133°) zurück, daneben aber ließen sich kleine farblose Kristalle des Isofulgids auslesen, die keinerlei Färbung mit Schwefelsäure gaben und die bei 162°—164° ohne Zersetzung schmolzen. Leider lagert sich das Allo-fulgid sehr schwer in dieses Isofulgid um, sodaß immer nur sehr kleine Mengen desselben aus unverhältnismäßig viel Allo-fulgid isoliert werden konnten.

Als wichtig verdient bemerkt zu werden, daß bei allen Belichtungsversuchen des Allo-fulgids weder nach kurzer noch nach langer Belichtung eine Spur des Fulgids entstanden ist. Man hätte es sonst durch dessen intensive Violettfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure leicht auffinden können.

2. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-iso-itaconsäurediäthylesters mit Aceton.

Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgensäure.



9 g Ester und 1,95 g Acetophenon werden zusammen in Eiskochsalzmischung gekühlt und langsam zu einer in Eiskochsalzmischung befindlichen Suspension von 3,5 g pulverförmigen Natriumäthylats in Äther gegeben. Nachdem das Gemisch 6 Tage unter Kühlung gehalten worden ist, hat sich ca. 7 g weißes Natriumsalz gebildet, das, abfiltriert und zersetzt, farblose Kristalle der Fulgensäure (Smp. 221°) ergibt; die ätherische Mutterlauge des Salzes wird mit Wasser ausgeschüttelt und die alkalische wässerige Lösung noch mehrmals ausgeäthert. Es werden nur 0,5 g indifferenter Bestandteile im Äther gefunden; also war die Reaktion eine sehr vollständige. Das in Wasser gelöste Natriumsalz wird zersetzt und auch hier nur die bei ca. 221° schmelzende Fulgensäure gefunden, dagegen keine Itaconsäure und keine Allo-fulgensäure. Da hier also nur die eine Fulgensäure entsteht, so wurde bei Wiederholung des Versuches die aus dem Eiskochsalzgemisch kommende gelbe ätherische Reaktionsmasse, die viel festes Natriumsalz abgeschieden hatte, direkt mit Wasser ausgeschüttelt, die alkalische hellgelbbraune Lösung eine Stunde im Hagemannschen Apparat ausgeäthert und dann mit Salzsäure zersetzt. Die ausfallende ölige Säure wurde mit Äther aufgenommen und erstarrte beim Abdunsten desselben teilweise zu weißen hochschmelzenden Kristallen. Durch Acetylchlorid wurde aus diesen wie aus dem ölig bleibenden Teil der Säure das Fulgid (Smp. 112—113°) gewonnen. Auch hier entstand kein Nebenprodukt.

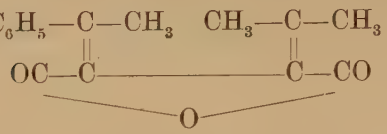
Die Trimethyl-phenyl-fulgensäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert daraus in kleinen farblosen Nadeln aus, die bei 221—223° unter Zersetzung schmelzen und sehr intensive Violettfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure geben. Zur Analyse wurde sie aus ihrem gleich zu beschreibenden Anhydrid durch Überführen in das Bariumsalz und Zersetzen desselben gewonnen. Trotzdem ergab die Analyse zu niedrigen Kohlenstoffwert. Doch ist durch die gut stimmende Analyse ihres Anhydrids kein Zweifel über die angenommene Zusammensetzung der Säure vorhanden.

0,1195 g Substanz gaben 0,2993 g CO_2 und 0,0651 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C = 69,23%	68,31%
H = 6,16%	6,09%
O = 24,61%	

Auch hier ist anzunehmen, daß der Säure eine kleine Menge einer Oxysäure beigemengt ist, ganz analog der α-Methyl-α-phenyl-δ-piperonyl-fulgensäure (S. 92f).

Das α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgid.



Darstellung durch Übergießen der reinen Säure mit der ca. 3 fachen Menge Acetylchlorid, worin sich schon bei gewöhnlicher Temperatur alles unter Chlorwasserstoffentwicklung löst. Durch Abdunsten des Acetylchlorids über Natronkalk und Umkristallisieren des erhaltenen Produktes aus hochsiedendem Petroläther erhält man die reinen Anhydridkristalle.

Das Anhydrid ist fast farblos (mit gelblichem Schimmer), in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich. Es kristallisiert aus verdunstendem Äther in großen, schönen, glänzenden Kristallen. Die Bestimmung der Lage der Absorptionsbande seiner $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung wurde bereits im allgemeinen Teil besprochen.[1]) In Petroläther (hochsiedend) ist es gut umkristallisierbar, wenn auch stets ein erheblicher Teil der angewandten Menge in ihm gelöst bleibt.

Schmelzpunkt 112—113°, unter Gelbfärbung. Jedes Stäubchen des Anhydrids gibt mit konzentrierter Schwefelsäure sofort eine intensive Violettfärbung.

Analyse: 0,1675 g Substanz gaben 0,4538 g CO_2 und 0,0913 g H_2O
0,1547 g „ „ 0,4204 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 74,38%	73,89%	74,10%
H = 5,78%	6,09%	6,02%
O = 19,84%.		

Versuche, das Fulgid umzulagern.

a) Mit Licht und Jod.

Diese Versuche wurden ganz analog denen bei der Umlagerung des Allo-fulgids ausgeführt. Hier wurde Umschlag der violetten Jodfärbung in Braunfärbung ebenfalls beobachtet, nicht aber ein Verschwinden der Jodfärbung. Auch hier tritt manchmal eine Abscheidung von etwas Fulgensäure (Smp. 221°, violette Farbe mit konz. Schwefelsäure) ein. Verarbeitet man eine solche Lösung schon nach ca. 10 Tagen guter Belichtung, so findet man fast kein Fulgid mehr, statt dessen fast nur das gelbe Allo-fulgid

[1]) S. Seite 86.

(Smp. 132—133°) und etwas Öl, das noch Violettfärbung gibt. Belichtet man nun aber nochmals, so ist neben einer Spur Öl, das schwache Violettfärbung zeigt, das Hauptprodukt zwar wieder das gelbe Allo-fulgid, daneben aber findet man (besonders nach Umkristallisieren mit Petroläther) farblose Kristalle vom Smp. 162—164°, die mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung liefern.

Also zuerst fast völlige Umlagerung des Fulgids ins Allo-fulgid, dann teilweise Umlagerung dieses Allo-fulgids ins Iso-fulgid.

Da hier die erstere Umlagerung leicht vor sich zu gehen schien, wurden noch einige andere Verfahren probiert.

b) Erwärmen mit Xylol.

0,10 g Fulgid werden mit ca. 1—1,5 g Xylol (Sp. 137°) 10 Stunden auf dem Sandbade erhitzt, wobei sich die fast farblose Lösung mehr gelb färbt. Nach Abdestillieren des Xylols wird der ölige Rest in hochsiedendem Petroläther umkristallisiert und gibt hauptsächlich gelbe Kristalle des Allo-fulgids (Smp. 132—133°) neben etwas farblosen Kristallen des unveränderten Fulgids (Smp. 112—113°).

c) Erhitzen mit Petroläther.

Ein Gemisch von Fulgid und Allo-fulgid, wie es oft bei der Kondensation des Esters mit Aceton erhalten wird, wird in hochsiedendem Petroläther gelöst, mit etwas Jod versetzt und dann 3 Stunden auf dem Sandbade gekocht. Nach Entfernen des Jods und des Petroläthers bleibt eine Kristallmasse zurück, die durch hochsiedenden Petroläther zerlegt wird in gelbes Allo-fulgid vom Smp. 133° und eine kleine Menge farblosen höher schmelzenden Iso-fulgids, das keine Schwefelsäurereaktion zeigt. Auch hier ist die ganze Menge des vorhanden gewesenen Fulgids umgelagert worden.

d) Erhitzen mit Naphtalin.

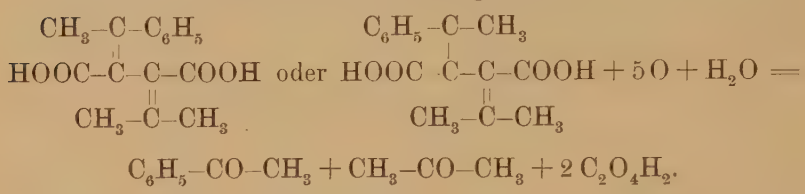
Auch beim Erhitzen reinen Fulgids mit der fünffachen Menge Naphtalin im Metallbad (12 Stunden auf 190°) verschwindet das Fulgid völlig, es tritt teilweise Verkohlung ein, in der Hauptsache wird das gelbe Allo-fulgid erhalten und außerdem eine Spur schwachgelber Nädelchen vom Smp. 175° (unter Zersetzung und Braunfärbung), die sonst niemals gefunden wurden.

3. Das „α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-iso-fulgid".

Es wird sowohl beim Belichten des Fulgids wie des Allo-fulgids erhalten, aber in äußerst geringer Menge. Beim Mischen von Produkten, die aus den beiden verschiedenen Anhydriden dargestellt waren, trat keine Depression des Schmelzpunktes ein. Es bildet farblose Kristalle (aus hochsiedendem Petroläther), die

bei 162°—164° schmelzen und keine Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure geben. Das Isofulgid ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, auch in Äther und Chloroform löst es sich leicht, jedoch ziemlich viel schwerer als Fulgid und Allofulgid, sodaß zunächst diese beiden aus einem Gemisch hauptsächlich herausgelöst werden.[1])

Oxydation der α-Methyl-α-phenyl-δ-dimethyl-fulgensäure und -allo-fulgensäure.



$$C_6H_5{-}CO{-}CH_3 + CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2\,C_2O_4H_2.$$

1. Die Allo-fulgensäure.

0,0493 g Allo-fulgid werden unter leichtem Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst, dann wird Kohlensäure eingeleitet und nach Abkühlen auf 0° wird zunächst 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (2%ig) zugegeben. Erst allmählich tritt Reaktion ein und zugleich läßt sich bei Zugabe weiterer Mengen des Oxydationsmittels immer stärker werdender Geruch nach Acetophenon feststellen. Nach ca. 3 Stunden ist die ganze, 5 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat verbraucht. Durch Ausäthern werden die indifferenten Bestandteile isoliert, und zwar ein wenig eines stark nach Acetophenon riechenden Öles. Aceton ist nicht nachweisbar, aber Oxalsäure wird in der wässerigen Lauge durch das Kalksalz nachgewiesen.

2. Die Fulgensäure.

Angewandte Fulgidmenge 0,0697 g.

Ausführung und Verlauf der Oxydation genau wie bei 1., auch zeitlich ist kein Unterschied zu konstatieren. Auch hier wird Acetophenon und Oxalsäure in gleicher Weise nachgewiesen, auf den Nachweis des Acetons in solch kleinen Mengen verzichtet.[1])

Anhang.

Kondensation von Acetophenon mit Teraconsäurediäthylester (ausgeführt von Rose).

Zunächst untersuchte ich das von Rose bei Herrn Prof. Stobbe hinterlassene Belegpräparat, das nach Aufschrift und

[1]) Die Analyse und die Oxydation des iso-fulgensauren Natriums konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Literaturangabe bei 208—210° schmelzen und Trimethyl-phenyl-allo-fulgensäure sein sollte. Vorhanden waren 0,25 g. Schmelzpunkt unscharf bei 198—201° unter Zersetzung. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure teilweise intensive Violettfärbung. Schon hierdurch ist bewiesen, daß neben Allo-fulgid auch Fulgid bei Roses Kondensation entstanden war, aber nicht aufgefunden wurde. Die größere Menge (ca. 0,22 g) des Belegpräparates wird nun mit der 3—5fachen Menge Acetylchlorid übergossen; über Nacht geht alles in Lösung. Nach Abdunsten des Acetylchlorids über Natronkalk bleiben gelbe Kristalle zurück, die in heißem hochsiedendem Petroläther gelöst werden. Beim Erkalten fällt aus:

1. Fraktion, ca. 0,15 g reines gelbes Allofulgid (Smp. 132—133°), Nach teilweisen Abdunsten auf dem Wasserbade fällt aus:

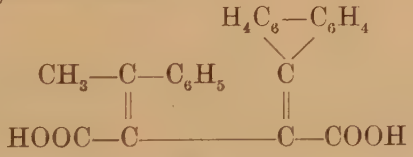
2. Fraktion, ca. 0,03 g größere gelbe Kristalle des Allo-fulgids, daneben kleinere farblose Fulgidkristalle (mit konzentrierter Schwefelsäure stark violett). Nach langsamem völligen Abdunsten des Petroläthers erhält man als

3. Fraktion den Rest der Kristalle, wieder größere gelbe Allo-fulgid-kristalle und kleinere farblose Körnchen, die mit konzentrierter Schwefelsäure stark reagieren. Von 2,2 g Anhydrid sind ca. 0,04 g Fulgid (also ca. 2%).

C. Kondensation des γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäurediäthylesters mit Fluoron (durch Natriumäthylat.

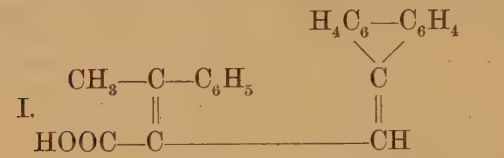
Allgemeiner Teil.

Hier war nach der Theorie eine zweibasische Säure zu erwarten von folgender Formel:

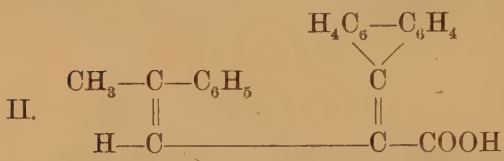


Die Kondensationsversuche wurden in der verschiedensten Weise ausgeführt, es wurden jedoch neben viel unverändertem Ausgangsmaterial fast nur gelbe, amorphe Massen erhalten, die auf keine Weise in gut charakterisierbare Produkte übergeführt werden konnten. Es wurden jedoch außerdem kleine Mengen einer hellgelben, einbasischen, nicht mit Acetylchlorid anhydrisierbaren Säure von der Formel $C_{24}H_{18}O_2$ isoliert, deren Kristalle aus Benzol ein Mol. Kristallbenzol enthielten und bei 214—216° schmolzen. Es ist anzunehmen, daß dieser Säure die Formel einer tetrasubstituierten

Butadiën-mono-carbonsäure zukommt, wie sie durch Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus der oben angegebenen Dicarbonsäure entstehen kann. Es sind hierbei zwei Formeln möglich:

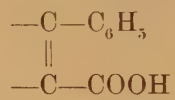


I. α-Methyl-α-phenyl-δ-diphenylen-butadiën-β-carbonsäure.

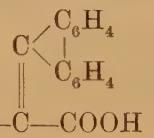


II. α-Methyl-α-phenyl-δ-diphenylen-butadiën-γ-carbonsäure.

Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln kann ich nur an Hand des Verhaltens der Säure gegen konzentrierte Schwefelsäure treffen. Nach den von mir festgestellten Tatsachen entsteht bei allen Verbindungen, welche die Gruppe



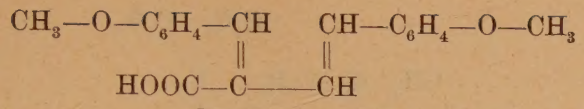
enthalten, mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Färbung von sehr tiefer Nuance. Es ist anzunehmen, daß die Gruppe:



in der Formel II in gleicher Weise wie die oben erwähnte einfachere Gruppe reagieren würde unter Entstehung einer tiefen Färbung. Die beobachtete Färbung besitzt aber entschieden einen lichten Ton. Deshalb muß man die Formel I für diejenige halten, die der gefundenen Säure zukommt. Eine Möglichkeit, daß etwa die Konfiguration des Acetophenonrestes die der Isosäure sei, ist gleichfalls durch die Farbreaktion ausgeschlossen.

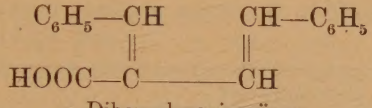
Es sei bemerkt, daß Fittig[1]) bei seinen Versuchen, Aldehyde mit bernsteinsaurem Natrium durch Essigsäureanhydrid zu kondensieren, ähnlich konstituierte Säuren erhielt, die durch CO_2-Abspaltung aus den zu erwartenden Dicarbonsäuren abzuleiten sind, z. B. aus Anisaldehyd und Bernsteinsäureester:

[1]) Ann. 255, 299.



Dianisyl-pentolsäure,
gelb, Smp. 160°.

Endlich stellte Thiele[1]) auf anderem Wege eine Säure analoger Konstitution dar, er erhielt nämlich aus Phenylisocrotonsäure und Benzaldehyd folgendes Produkt:



Dibenzalpropionsäure,
gelb, Smp. 167°.

Experimenteller Teil.

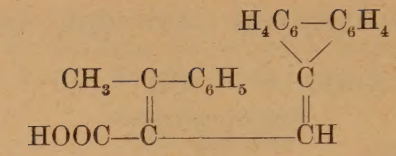
Gewinnung der α-Methyl-α-phenyl-δ-diphenylen-butadiën-β-carbonsäure.

Bei den verschiedenen Versuchen wurden immer 1 Mol. Fluoron, 1 Mol. Methyl-phenyl-itaconsäurediäthylester und 2 Mol. Natriumäthylat teils in alkoholischer, teils in ätherischer Lösung verwandt.[2]) Während das Gemisch in alkoholischer Lösung nur eine weißliche Trübung annahm, färbte sich die ätherische Lösung dunkelhimbeerrot. Die Farbe verschwand jedoch bei Zusatz von wenig Wasser und machte einer hellgelben Platz. Ein Teil des Fluorons wurde stets unverändert zurückgewonnen. Sowohl bei Anwendung von alkoholischer wie von ätherischer Lösung wurden hauptsächlich amorphe, gelbe, saure Massen gewonnen, die sehr unscharf zwischen 100—170° schmolzen, und aus denen durch alle möglichen Versuche, Anhydrisierung, Salzdarstellung und Kristallisationen nur sehr kleine Mengen einer einheitlichen, hellgelben Säure isoliert werden konnten. Diese schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure bei 214—216° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine starke, rosenrote Färbung. Nach den im theoretischen Abschnitt angestellten Erörterungen kommt der Säure wohl die Formel einer α-Methyl-α-phenyl-δ-diphenylen-butadiën-β-carbonsäure zu:

---

[1]) Ann. 306, 145.

[2]) Ein Versuch, durch Aufgießen der gemischten Komponenten auf trockenes Natriumäthylat zu kondensieren, ergab nur gelbe Schmieren.



Für die folgende Analyse diente ein aus Benzol umkristallisiertes Präparat, das vorher durch längeres Erhitzen auf 100° im Thermostaten von der vorhandenen Kristallflüssigkeit (ca. 1 Mol. Benzol) befreit worden war.

0,1062 g benzolfreie Substanz ergaben 0,0492 g H_2O
und 0,3313 g CO_2.

	Berechnet auf			Gefunden
	zweibasische Fulgensäure	deren Anhydrid	einbasische Säure	
	$C_{25}H_{18}O_4$	$C_{25}H_{16}O_4$	$C_{24}H_{18}O_2$	
C =	78,53	82,42	85,21	85,08
H =	4,71	4,40	5,32	5,18

Bei Titrierung der Säure, die sich benzolfrei in verdünntem Alkohol mit gelber Farbe löste, ließ sich der Farbenumschlag in Rot bei Anwendung von Phenolphtalein trotz der Farbe der Lösung recht gut erkennen.

0,1427 g Säuren verbrauchten 4,15 ccm Zehntel-normalnatronlauge, berechnet waren für $C_{23}H_{17}(COOH)$ 4,22 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge. Die Säure ist also einbasisch.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Jens Ferdinand Gademann, geboren den 15. April 1880 zu Schweinfurt a. M. in Bayern, protestantischer Konfession, ist der Sohn des Fabrikbesitzers und kgl. Kommerzienrats Carl Friedrich Gademann und seiner Gemahlin Franciska, geb. Sattler. Er besuchte vom 6. Lebensjahre ab die Volksschule, und vom Herbst 1890 an das humanistische Gymnasium seiner Vaterstadt, das er am Ende des Sommers 1899 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Wintersemester des Jahres 1899/1900 an war er stets an der Universität Leipzig immatrikuliert, mit Ausnahme des Sommersemesters 1901, während dessen er in Kiel studierte. Am Ende des Sommersemesters 1902 bestand er das anorganische, im Verlaufe des Wintersemesters 1902/03 das organische Verbandsexamen, worauf er sich im chemischen Laboratorium der Universität mit der Ausführung der Doktorarbeit beschäftigte. Er besuchte Vorlesungen und Praktika aus den Gebieten der Chemie, Physik, Mineralogie, Zoologie, Mathematik, Philosophie, Kunstgeschichte und Nationalökonomie. Seine Lehrer waren in Leipzig die Herren Professoren und Dozenten: Beckmann, O. Fischer, Hantzsch, Ley, Marshall, Ostwald, Pohle, Rassow, Schmarsow, Stobbe, Weddige, Wiener, Wislicenus, Wundt, Zirkel; in Kiel: Claisen, Biltz.

Ihnen allen fühlt er sich zu herzlichem Danke verpflichtet.